АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXIX

10
ВЫПУСК

ОКТЯБРЬ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

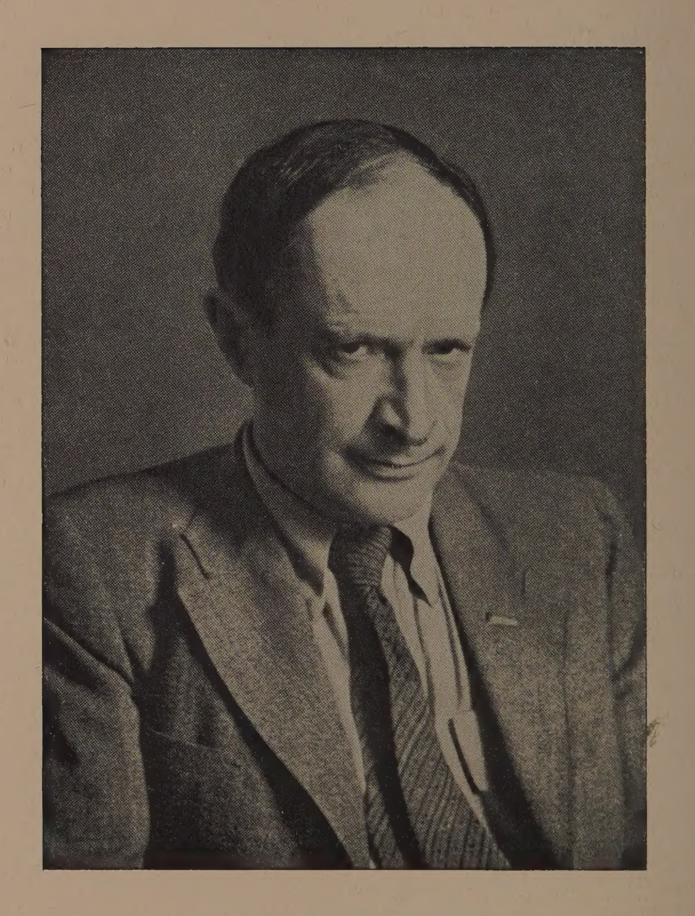
Главный редактор **Я. И. ГЕРАСИМОВ**

Заместители главного редактора **С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ**

Отв. секретарь **Л. А. НИКОЛАЕВ**

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

PRINTED IN U.S.S.R.



АЛЕКСАНДР НАУМОВИЧ
ФРУМКИН

Редакция Журнала физической химии
горячо приветствует и поздравляет академика

Александра Наумовича
ФРУМКИНА,

выдающегося исследователя
в области физической химии
в день его 60-летия
и желает ему здоровья и многих лет
плодотворной работы

РАБОТЫ А. Н. ФРУМКИНА И ЕГО ШКОЛЫ В ОБЛАСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

(К шестидесятилетию со дня рождения академика А. Н. Фрумкина)

Александр Наумович Фрумкин — выдающийся советский физико-химик, основатель крупной школы в области поверхностных явлений и кинетики электродных процессов, работы которой оказали большое влияние на развитие этих разделов науки во всех странах.

Исследования А. Н. Фрумкина в этой области, развивающиеся на протяжении около сорока лет, во многом содействовали возникновению современных представлений о строении поверхностных слоев на границах раздела различных фаз и выяснению механизма процессов, протекающих в этих слоях. Работы А. Н. Фрумкина в значительной степени способствовали оформлению новой пограничной области физической химии — электрохимической кинетики, сделавшейся основой не только теории электродных потенциалов и химических источников тока, электролиза, коррозии металлов и полярографического анализа, но и важных разделов коллоидной химии, теории адсорбции и гетерогенного катализа.

Большой заслугой А. Н. Фрумкина и его школы является разработка ряда новых прецизионных методов электрохимических исследований и их разностороннее применение к изучению строения поверхностных слоев — двойных ионных слоев и адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на различных межфазных границах раздела. Таковы методы электрокапиллярных измерений в различных условиях, измерений скачков потенциала на границе водный раствор/воздух, потенциалов нулевого заряда различных металлов, измерения емкости двойного слоя и исследования кинетики электродных процессов при помощи переменного тока в широком интервале частот.

Работы А. Н. Фрумкина привели к установлению ряда соотношений между электрохимической кинетикой в поверхностном приэлектродном слое и в объеме раствора. Исследования школы А. Н. Фрумкина охватили и ряд других актуальных разделов физической химии — физико-химическую гидродинамику, учение о дисперсных системах, теорию адсорбции и катализа, радиационную химию.

Первые систематические исследования А. Н. Фрумкина (с 1916 г.) были посвящены общей теории поверхностных явлений и, в частности, выяснению ряда основных вопросов теории электрокапиллярности. Используя результаты экспериментальных работ французского физика Гуи по электрокапиллярным кривым и влиянию адсорбции различных поверхностно-активных молекул и ионов на форму этих кривых и собрав собственный обширный экспериментальный материал, А. Н. Фрумкин дал подробный критический анализ всех существующих данных и теоретических воззрений в этой области и впервые разработал полную термодинамическую теорию электрокапиллярных явлений. При этом он показал с исчерпывающей ясностью что общее термодинамическое уравнение адсорбции Гиббса охватывает всю совокупность электрокапиллярных явлений. А. Н. Фрумкин впервые выдвинул и применил ряд строгих методов экспериментальной проверки как уравнения Гиббса, так и вытекающего из него уравнения Липпмана.

Важным результатом этих работ А. Н. Фрумкина явилось введе-ие новой электрохимической характеристики металла — потенциала улевого заряда его поверхности. Было показано, что этот потен-иал, соответствующий отсутствию двойного слоя ионов на границе еталл/электролит, зависит от природы дипольного растворителя и ме-алла и что разность потенциалов нулевого заряда для различных металлов первом приближении равна разности их контактных потенциалов. Таким бразом была внесена ясность в наиболее запутанный вопрос электрохимии взаимоотношении электродвижущих сил гальванических цепей и кон-актных потенциалов в вакууме. Это направление работ было развито С. В. Карпачевым с сотрудниками для систем металл/расплавленный электролит.

Исследуя электрокапиллярные кривые по методу краевых углов сма-ивания в условиях трехфазной границы ртуть/водный раствор электро-ита/пузырек водорода (или капля неполярного масла), А. Н. Фрумкин ришел к выводу, важному для общей теории поверхностных явлений и исперсных систем: было установлено, что в условиях неполного смачи-ания пузырек газа прилипает к поверхности ртути в водной среде с сохра-ением между газовой фазой и металлом тонкой устойчивой прослойки аствора электролита (Б. Н. Кабанов, А. В. Городецкая). Возникнове-ие конечного краевого угла, как было показано прямыми опытами, проис-одит при этом таким образом, что прослойка жидкости между поверхно-тью твердого или жидкого металла и пузырьком газа, приближающимся этой поверхности, становится при достаточно малой толщине неустой-ивой и быстро (скачкообразно) утончается, прорываясь с сохранением онкой устойчивой пленки; избыток жидкости остается в равновесии с той пленкой в виде отдельных капелек, образующих тот же краевой угол. Эти работы легли в основу современных представлений о кинетике прили-ания минеральных частиц к пузырькам воздуха в процессах пенной фло-ации и были широко использованы советскими исследователями в обла-ти теории флотационного обогащения полезных ископаемых. Эти работы ривели также к выяснению механизма катодного обезжиривания еталлических поверхностей. В соответствии с общей теорией было пока-ано, что вблизи максимума электрокапиллярной кривой, т. е. при малых оверхностных плотностях заряда, металл плохо смачивается водой, что оответствует легкому прилипанию к нему пузырьков водорода или ка-елек масла (малополярной органической жидкости). При повышении за-яда поверхности металла с понижением его поверхностного натяже-ия, например вдоль катодной ветви электрокапиллярной кривой, мачиваемость поверхности водной средой резко возрастает, т. е. крае-ой угол, образуемый пузырьком или капелькой масла, уменьшается до уля, что соответствует при достаточно сильной катодной поляриза-ии самопроизвольному отрыву капелек масла от заряжаемой поверх-ости, т. е. ее обезжириванию. Эти представления важны и для правиль-ого понимания механизма элементарного акта основных коллоидно-имических процессов — коагуляции и коалесценции.

Продолжая классические исследования Ленгмюра о строении мономо-екулярных слоев на поверхности вода/воздух вскоре после появления ре-ультатов этих исследований в печати, А. Н. Фрумкин предложил общее равнение состояния таких слоев (а также адсорбционных слоев на по-ерхности растворов поверхностно-активных веществ) как двумерных еальных газов, введя впервые поверхностный аналог ван-дер-ваальсова цепления.

Далее, А. Н. Фрумкин развил общую теорию влияния электрического оля на адсорбцию нейтральных молекул и специфически адсорбирующих-я (поверхностно-активных) ионов (1926). Эта теория приводит к важному ыводу о наличии резко выраженной области адсорбции нейтральных олекул вблизи максимума электрокапиллярной кривой (при малых плот-остях заряда). Область эта ограничена потенциалами десорбции и за ее

пределами поверхностно-активные вещества не могут влиять на электрохимические процессы. Для поверхностно-активных катионов или анионов эта область распространяется вдоль анодной или соответственно катодной ветви кривой. Добавки поверхностно-активных веществ, например ингибиторов коррозии (растворения металлов), могут резко замедлять эти процессы в области, ограниченной потенциалами десорбции. Эти выводы имеют большое значение также и для процессов электроосаждения металлов (З. А. Иофа, М. А. Лошкарев, Т. А. Крюкова, Н. В. Николаева).

Изучая кинетику электродных процессов и прежде всего кинетику разряда ионов водорода на катоде, А. Н. Фрумкин впервые установил связь этой кинетики с особенностями строения ионного двойного слоя и развил теорию водородного перенапряжения (с 1932 г.), а также теорию течения других электродных процессов. Из этой теории следует, что скорость электрохимического процесса определяется скачком потенциала в плотной части двойного слоя и пропорциональна концентрации реагирующих частиц в этой части, а не в объеме раствора. А. Н. Фрумкин и его сотрудники (С. Д. Левина, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Я. М. Колотыркин, В. С. Багоцкий, П. Д. Луковцев), собрав обширный экспериментальный материал по водородному перенапряжению разнообразных металлов в различных условиях, сделали большой шаг вперед по сравнению с работами Фольмера и других исследователей. Теория, развитая А. Н. Фрумкиным, является весьма общей и может применяться к таким случаям, когда лимитирующей является стадия разряда иона водорода (на металлах, практически не адсорбирующих водорода — ртуть, свинец), а также и к более сложным случаям металлов, сильно адсорбирующих водород (платина, палладий, никель, железо), когда отрыв водорода с поверхности катода также оказывается медленной стадией. При этом среди других методов тонкого исследования электродных процессов были разработаны и методы непосредственного измерения скорости разряда ионов при помощи переменного тока (В. В. Эршлер, П. И. Долин). Дальнейшее развитие работ в области электрохимической кинетики привело к выяснению механизма восстановления кислорода и перекиси водорода, что позволило, в частности, впервые реализовать обратимый и вполне воспроизводимый кислородно-перекисноводородный электрод (В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова). В последние годы особенно подробно были изучены реакции электровосстановления анионов (Т. А. Крюкова, Г. М. Флорианович, Н. В. Николаева, С. И. Жданов, Т. В. Калиш), обнаруживающие ряд своеобразных черт, связанных с отталкиванием анионов поверхностью катода и с особенностями химического поведения анионов в растворе. В последнее время для выяснения механизма электрохимических процессов А. Н. Фрумкин с сотрудниками широко применили меченые атомы (В. В. Лосев, Н. А. Балашова, М. А. Герович, Р. И. Каганович).

Представления, развитые А. Н. Фрумкиным в области кинетики электродных процессов, были применены им к исследованию механизма электрохимического растворения и коррозии, как в случае чистых металлов и металлов с однородной поверхностью (амальгамы), когда не имеет место пространственное разделение анодных и катодных участков, так и при наличии такого разделения (возникновения локальных элементов). В этих работах было показано, как из уравнений электрохимической кинетики может быть найдена скорость растворения корродирующего металла и величина его стационарного потенциала. Эти положения были использованы в ряде работ (Я. М. Колотыркин, Я. В. Дурдин) для изучения механизма растворения металлов в кислотах и щелочах и действия ингибиторов этих процессов, в частности при травлении железа (З. А. Иофа, П. А. Кузнецов). А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич (1941) дали впервые полную картину распределения тока при растворении металлов в кислотах в простейшем случае наличия локальных элементов.

В связи с исследованием образования и строения двойного слоя ионов на металлах и на активированном угле были обнаружены и изучены явления, которые в дальнейшем получили название потенциалопределяющей адсорбции ионов (Б. П. Брунс, Р. Х. Бурштейн, А. Д. Обручева). Электрохимическими методами подробно изучено состояние поверхности платиновых электродов и электродов из других металлов (А. И. Шлыгин, Б. В. Эршлер, В. И. Веселовский, А. И. Федорова, Н. А. Аладжалова). При этом была показана роль адсорбированных газов в возникновении скачка потенциала и установлено явление перезарядки поверхности в зависимости от ее потенциала и покрытия кислородом. Вместе с тем было дано объяснение явлениям гидролитической адсорбции и изучено образование окисных и гидридных пленок на поверхности металлов. К этим работам примыкают исследования по теории пассивности металлов и природе пассивирующего слоя (Б. В. Эршлер, Б. Н. Кабанов, Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова). Было обнаружено новое явление пассивирующего действия малых количеств адсорбированного кислорода, покрывающего лишь часть поверхности (на платине и железе). Метод кривых заряжения, развитый А. И. Шлыгиным в связи с этим направлением исследований, был широко применен при изучении поверхности катализаторов. Исследования уравнения состояния адсорбированных газов на поверхности металлов электрохимическими методами явились началом ряда работ М. И. Темкина в области теории адсорбции и гетерогенного катализа.

Исследование строения двойного электрического слоя на поверхностях угля и платины позволило предсказать агрегативную устойчивость и поведение соответствующих суспензий и коллоидных растворов по их электрохимическим свойствам. Таким образом было предсказано и затем экспериментально установлено существование ранее неизвестных гидрозолей платины с положительно заряженными частицами (Н. А. Бах, Н. А. Балашова). В связи с этим Н. А. Бах и ее сотрудниками были проведены обширные прецизионные исследования электрофореза. Эти работы представляют крупный вклад в область современной коллоидной химии, граничащую с электрохимией поверхностных явлений.

Особое значение приобрело развитие школой А. Н. Фрумкина (М. А. Проскурнин, М. А. Ворсина, В. И. Мелик-Гайказян, Д. И. Лейкис) прецизионных методов измерения емкости двойного слоя на границе металл/электролит и их применение в весьма чистых условиях при исключении следов поверхностно-активных загрязнений. Это позволило получить правильные значения емкости, совпадающие с выводами из теории двойного слоя (1935), и выяснить причину ряда ошибочных данных некоторых исследователей, работавших в этой области. Применение этих тонких методов дало новый прием для определения потенциалов нулевого заряда металлов, скорости адсорбции, механизма перезарядки коллоидов и обширный материал для развития теории диффузного двойного слоя.

А. Н. Фрумкин впервые провел систематические измерения эффекта Кенрика — скачка потенциала на границе вода/воздух в присутствии монослоев различной степени насыщения или растворимых в воде поверхностно-активных веществ в различной концентрации в сопоставлении с изотермой состояния слоя (двумерное давление — площадь на молекулу). Это привело к ряду ценных данных о строении адсорбционных слоев и мономолекулярных пленок и об ориентации молекул органических веществ в этих слоях. В последнее время развитие этих работ позволило выяснить особенности адсорбции молекул ароматических веществ на поверхностях металлов (М. А. Герович).

В течение ряда лет А. Н. Фрумкин и его сотрудники уделяли особое внимание разработке электрохимических основ проблемы химических источников тока и выяснению механизма протекающих в них процессов. Эта проблема имеет большое значение для ряда областей новой техники. Был выяснен ряд основных вопросов теории свинцового и железо-никелевого

(щелочного) аккумулятора (Б. Н. Кабанов, П. Д. Луковцев, С. Д. Левина), элементов воздушной деполяризации (З. А. Иофа, Р. Х. Бурштейн и др.) Были предложены также новые источники тока, в частности железоугольный элемент (Р. Х. Бурштейн). Эти работы развиваются под общим научным руководством А. Н. Фрумкина и его сотрудников также и в ряде исследовательских институтов промышленности.

Кроме обычных «статических» электрокапиллярных явлений, А. Н. Фрумкиным и его школой были подробно исследованы как с теоретической, так и с экспериментальной стороны в специально выбранных простых и чистых условиях, динамические электрокапиллярные явления при образовании новых поверхностей раздела или при движении этих поверхностей относительно раствора, например на капельном ртутном электроде. Эти работы объяснили механизм возникновения полярографических максимумов и их депрессии под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ. Развитие теории таких динамических явлений позволило количественно объяснить аномально высокие скорости движения жидких капель в электрическом поле и установить зависимость скорости оседания капель от величины их заряда (Т. А. Крюкова, В. Г. Левич, И. А. Багоцкая). Эти работы привели к развитию В. Г. Левичем теории динамических поверхностных явлений. Им была разработана и общая теория диффузионной кинетики в растворах. Совокупность этих работ способствовала развитию новой пограничной области теории, получившей название физико-химической гидродинамики.

Представления, развитые А. Н. Фрумкиным, широко используются в современной электрохимии и в первую очередь советскими учеными (О. А. Есин, М. А. Лошкарев, Л. И. Антропов, С. В. Карпачев, Я. М. Колотыркин, В. И. Веселовский, Я. В. Дурдин и другие).

А. Н. Фрумкин в течение многих лет ведет большую организационную работу по развитию физической химии в нашей стране, принимая руководящее участие во всесоюзных физико-химических и электрохимических конференциях, в организации и работе Журнала физической химии и в его редактировании. А. Н. Фрумкин уделил много сил и внимания организации и развитию научных институтов — Физико-химического института им. Л. Я. Карпова и Коллоидо-электрохимического института, впоследствии Института физической химии Академии наук СССР, в котором он руководит отделом электрохимии. В Московском университете А. Н. Фрумкин возглавляет в течение 25 лет основанную им кафедру электрохимии. Он руководит Московским электрохимическим коллоквиумом, объединяющим широкие круги ученых и практиков.

Работы А. Н. Фрумкина получили высокую оценку Советского Правительства. За выдающиеся заслуги в области физической химии А. Н. Фрумкин награжден Орденом Ленина, тремя орденами Трудового Красного Знамени и медалями и трижды был удостоен Сталинской премии. В 1931 г. ему была присуждена премия им. Ленина, а в 1941 г. — Сталинская премия 1-й степени за работы по исследованию электрохимических процессов. В 1955 г. А. Н. Фрумкину с группой сотрудников была присуждена премия им. Баха за исследования по электровосстановлению анионов.

В настоящее время А. Н. Фрумкин ведет интенсивную научно-исследовательскую и педагогическую деятельность и находится в расцвете творческих сил. Есть все основания ожидать, что в ближайшие годы исследования А. Н. Фрумкина и его школы обогатят советскую науку и технику новыми ценными результатами.

П. А. Ребиндер, П. И. Долин, Б. Н. Кабанов

РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ 10^8—10^{10} ПУАЗОВ

М. В. Охотин

Формулу Я. И. Френкеля зависимости вязкости от температуры:

$$\eta = ae^{u/RT}, \tag{1}$$

можно представить в виде:

$$\eta = ae^{b/T} \tag{2}$$

или в виде

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T}, \tag{3}$$

где η — вязкость в пуазах, u — энергия активации, a, b, A, B — постоянные.

При помощи этой формулы можно производить расчет температуры при постоянной вязкости по заданному составу натрий — кальций — магний алюмосиликатных стекол.

Значение постоянных A и B формулы (3) можно вычислить для силикатных стекол определенного химического состава, содержащих 3% MgO, по формулам (4) и (5):

$$A = ax + by + cz + d, \tag{4}$$

$$B = fx + gy + hz + i, \tag{5}$$

где a, b, c, d и f, g, h, i — коэффициенты, определяющие A и B в зависимости от химического состава стекла. x — процентное содержание в стекле Na_2O, y — процентное содержание в стекле CaO + 3% MgO, z — процентное содержание в стекле Al_2O_3.

Значения коэффициентов a, b, c, d, f, g, h, i приведены в табл. 1

Таблица 1

Вязкость в пуазах	a	b	c	d	f	g	h	i
10^8, 10^9, 10^{10}	0,598	—2,588	0,183	—18,838	—482,88	645,58	—96,87	18251,88

В табл. 5 (столбцы 4, 7, 10) температура вычислена с предложенной автором поправкой к формуле (3):

$$T = T_1 + mx + ny + pz + r, \tag{6}$$

где T_1 — температура, вычисленная по формуле (3); T — температура, вычисленная по формуле (3) с поправкой (6); m, n, p, r — постоянные (см. табл. 2), x, y, z — соответственно процентное содержание в стекле Na_2O, CaO + 3% MgO и Al_2O_3.

После обработки опытных данных по вязкости силикатных стекол автором были получены поправки (табл. 3), определяющие изменение температуры при постоянной вязкости, которое получается при замене в стекле 1% MgO на 1% CaO.

Если стекло содержит 3% MgO, температура находится по формуле (3) без поправок. При содержании в стекле больше или меньше 3% MgO расчет производится с поправками на содержание MgO из табл. 3.

Таблица 2

Вязкость в пуазах	m	n	p	r
10^8	—14,09	—1,88	—0,87	238,08
10^9	—12,99	—3,08	—0,5	230,03
10^{10}	—11,75	—2,28	—0,12	202,91

Таблица 3

Вязкость в пуазах	10^8	10^9	10^{10}
Изменение температуры при замене в стекле 1% MgO на 1% CaO	—1,4°	0°	1°

Пример. Требуется определить температуру при вязкости 10^8 пуазов для заданного стекла следующего состава (в весовых процентах) SiO_2 — 75, Na_2O — 16, Al_2O_3 — 1, CaO — 7 и MgO — 1. Возьмем в заданном стекле, вместо 1% MgO, 3%, а суммарное содержание CaO и MgO — прежнее (8%), т. е. возьмем исходное стекло состава (в процентах): SiO_2 — 75, Na_2O — 16, Al_2O_3 — 1, CaO — 5 и MgO — 3. Для этого последнего стекла температура при вязкости 10^8 пуазов по формуле с поправкой (6) будет равна 958°.

Заданное стекло отличается от исходного тем, что в нем 2% MgO заменено на 2% CaO. Следовательно, для него температура при вязкости 10^8 пуазов будет на $1{,}4 \cdot 2 = 2{,}8°$ ниже (см. табл. 3, столбец 2), т. е. $T = 958 - 2{,}8 = 955{,}2°$.

В табл. 5 для стекол, химический состав которых указан в табл. 4, сопоставляются вычисленные данные с опытными.

Таблица 4

№ стекол	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO + 3% MgO
Стекла Охотина и Цой [1,2]				
8	75	1	16	8
13	73	3	16	8
32	71	5	16	8
7	73	1	16	10
18	71	3	16	10
26	69	5	16	10
12	71	1	16	12
30	69	3	16	12
31	67	5	16	12
ОС3	72,37	0,36	16,43	9,75
71	68,02	4,28	15,6	13,33
44	76	1	15	8
45	74	3	15	8
46	72	5	15	8
38	74	1	15	10
39	72	3	15	10
40	70	5	15	10
41	72	1	15	12
42	70	3	15	12
43	68	5	15	12
9	75	1	14	10
14	73	3	14	10
34	71	5	14	10
33	73	1	14	12
19	71	3	14	12
27	69	5	14	12

Таблица 4 (продолжение)

Стекла Боу и Тернера [3]

№ стекол	SiO_2	$Al_2O_3+Fe_2O_3$	Na_2O+K_2O	CaO	MgO
11	74,1	0,85	15,2	9,7	0,1
12	74,55	0,6	15,1	9,65	0,1
13	72,3	1,6	15,7	10,05	0,15
14	74,25	1,3	13,9	8,7	1,65
15	74,6	0,5	14,5	10,5	0,1
17	73,75	1,25	15,6	9,4	—
18	72,25	2,45	14,55	9,1	1,3

Таблица 5

№ стекол	Температура при вязкости в пуазах								
	10^8			10^9			10^{10}		
	Из опыта	Вычислено по формуле (3)	Вычислено по формуле (3) с поправкой (6)	Из опыта	Вычислено по формуле (3)	Вычислено по формуле (3) с поправкой (6)	Из опыта	Вычислено по формуле (3)	Вычислено по формуле (3) с поправкой (6)
Вязкость определялась Охотивым и Цой [1, 2] по методу вытягивания нити									
8	954	961	958	911	919	916	875	880	877
13	965	968	963	922	925	921	886	885	882
32	970	976	969	928	932	927	891	891	887
7	961	968	961	918	928	919	883	890	882
18	970	975	966	927	934	924	892	896	888
26	977	983	972	933	940	929	898	901	893
12	957	975	964	919	936	920	885	900	887
30	963	981	969	923	942	925	889	905	892
31	971	989	974	929	948	931	893	911	898
ОСЗ	956	967	955	913	926	913	875	889	876
71	970	988	977	929	949	933	897	913	902
44	967	956	967	918	915	925	880	877	886
45	977	963	972	929	921	930	888	883	891
46	986	970	978	937	927	936	899	888	896
38	970	963	970	929	924	928	893	888	891
39	983	970	975	937	930	933	900	893	896
40	991	977	981	945	936	938	905	898	902
41	965	970	973	926	932	930	891	897	896
42	973	976	978	933	938	935	898	902	901
43	981	983	983	941	944	940	905	908	906
9	980	958	979	937	920	937	901	885	901
14	987	965	984	944	926	942	908	890	905
34	993	972	990	949	932	947	915	895	910
33	971	965	982	933	928	939	901	894	905
19	983	972	987	943	934	944	909	899	910
27	994	978	992	953	940	949	918	905	915
Вязкость определялась Боу и Тернером по методу вытягивания нити [3]									
11	970	959	964	931	923	925	895	890	892
12	973	957	964	935	922	925	896	889	892
13	962	965	962	921	929	923	879	895	890
14	977	958	980	933	922	939	888	889	904
15	972	957	970	931	923	932	894	891	899
17	969	961	960	927	924	922	888	890	888
18	978	965	976	936	928	936	895	894	902

Применение формулы (3) и температурных поправок (табл. 3) дает возможность вычислять температуру при вязкости 10^8, 10^9, 10^{10} пуазов для стекол, в которых содержание Na_2O колеблется от 14 до 16%, CaO — от 5 до 9%, MgO — от 0 до 5%, Al_2O_3 — от 1 до 5%.

ВЫВОДЫ

При помощи экспоненциальной формулы, выражающей зависимость вязкости от температуры, для силикатных стекол заданного химического состава можно рассчитывать температуру при заданной вязкости, а при **наличии точек T, η — строить график T, $\lg \eta$.**

Институт стекла
Москва

Поступила
31. V. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Охотин и Р. И. Цой. Стекло и керамика, 8, 3, 1952.
2. М. В. Охотин и Р. И. Цой. Стекло и керамика, 6, 11, 1953.
3. Boow a. Turner. Journ. Soc. Glass. Technology, № 117, 215, 1942.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВБЛИЗИ НАСЫЩЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМ МИКРОПОЛЯРИЗАЦИОННЫМ МЕТОДОМ. II

Б. В. Дерягин и З. М. Зорин

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При помощи методики, описанной в предыдущем сообщении [1], была изучена адсорбция паров воды, этилового, пропилового, бутилового, гексилового, гептилового, октилового, нонилового, децилового спиртов, четыреххлористого углерода, бензола, нитробензола, капроновой кислоты, н-пентана и н-гептана на стекле К-8 и стекле флинт.

Микрополяризационная методика дает возможность в процессе измерений наблюдать пленку в микроскоп, контролируя ее равномерность

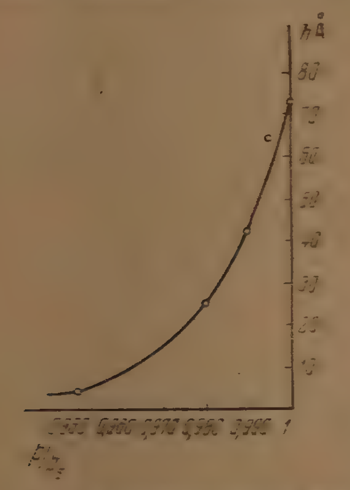


Рис. 1. Изотерма адсорбции воды на стекле К-8 в атмосфере водорода

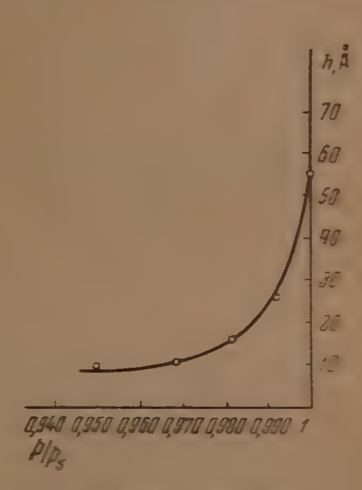


Рис. 2. Изотерма адсорбции этилового спирта на стекле К-8 в атмосфере водорода

по толщине, а также следить за процессом конденсации в насыщенных и пересыщенных парах. Вследствие этого можно наблюдать, как при конденсации паров происходит переход от полимолекулярного адсорбционного слоя к обычной по свойствам жидкости.

Измеряя толщину слоя, адсорбированного на поверхности стекла при различных относительных давлениях, мы имели возможность строить изотермы адсорбции. По оси ординат мы откладывали толщину слоя в ангстремах, по оси абсцисс — относительное давление. Ошибка в измерении толщины слоя, как указывалось, могла составлять ±5÷6 Å, точность задания относительного давления (в отсутствие водорода) — 0,001—0,002.

Измерения производились на стекле крон с показателем преломления $n=1{,}516$ и стекле флинт с $n=1{,}655$. Поверхность стекла была оптически полирована и не подвергалась очистке химическими методами.

На рис. 1—3 приводятся изотермы адсорбции воды, этилового и пропилового спиртов, полученные в атмосфере водорода.

Более детальные исследования были проведены в вакууме. Эти измерения показали удовлетворительное согласие для изотерм одних и тех же веществ, полученных двумя различными методами.

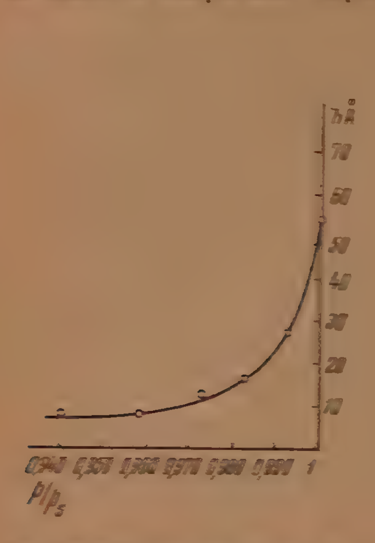


Рис. 3. Изотерма адсорбции пропилового спирта на стекле К-8 в атмосфере водорода

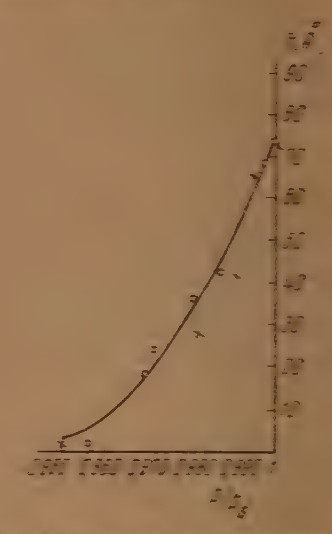


Рис. 4. Изотерма адсорбции воды на стекле К-8 в вакууме. $t = 25°C$

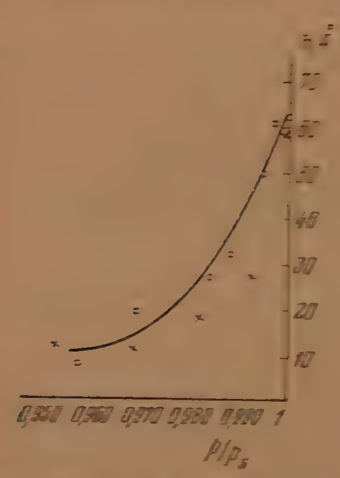


Рис. 5. Изотерма адсорбции этилового спирта на стекле К-8. $t = 25°C$

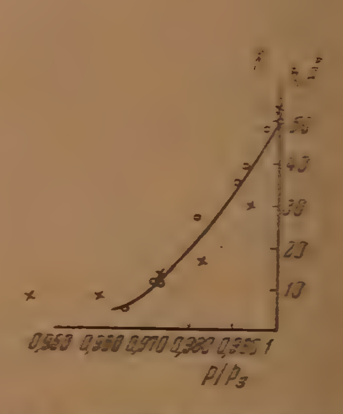


Рис. 6. Изотерма адсорбции пропилового спирта на стекле К-8. $t = 25°C$

Для сравнения на графиках изотерм адсорбции воды, этилового и пропилового спиртов, полученных последним методом, нанесены крестики, соответствующие измерениям для тех же веществ в атмосфере водорода (рис. 4—6).

При исследовании в вакууме мы имели возможность значительно расширить класс изучаемых веществ. Приводятся изотермы адсорбции для

н-спиртов вплоть до децилового (рис. 7—12); измерения были распространены и на органические соединения других классов.

Ниже приводятся изотермы адсорбции четыреххлористого углерода, бензола, нитробензола, капроновой кислоты, нормального гептана и пентана (рис. 13—19).

Из приведенных кривых видно, что на гладких поверхностях в области высоких относительных давлений ($p/p_s > 0{,}96$—$0{,}97$) имеет место полимолекулярная адсорбция, в остальном интервале относительных давлений адсорбция носит моно- или бимолекулярный характер.

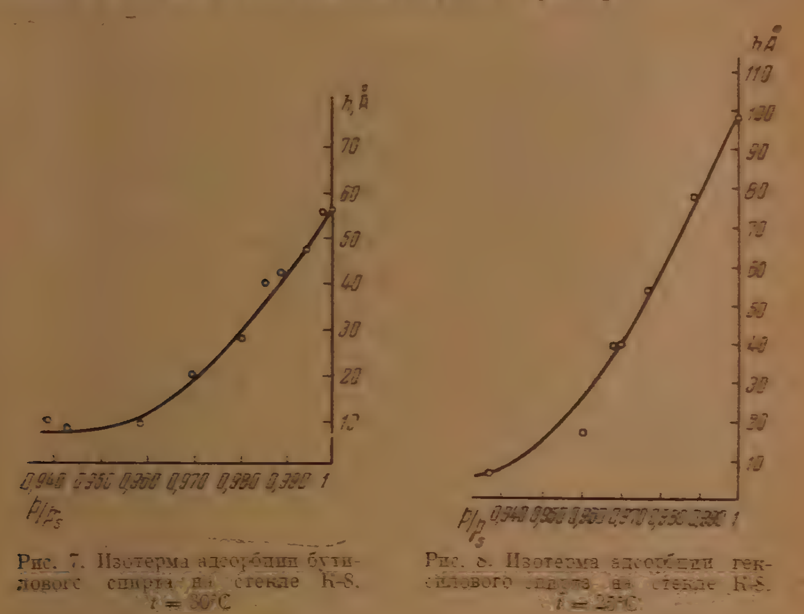


Рис. 7. Изотерма адсорбции бутилового спирта на стекле К-8. $t = 30°C$

Рис. 8. Изотерма адсорбции гексилового спирта на стекле К-8. $t = 25°C$

Второе обстоятельство, которое является по существу центральным в нашей работе,— это то, что для исследованных полярных веществ, таких, как вода, спирты, изотерма явно пересекает ось, соответствующую насыщению, т. е. при насыщении образуется адсорбционный слой определенной, конечной толщины; для неполярных веществ, наоборот, можно предположить, что изотерма асимптотически приближается к ординате $p/p_s = 1$. Ввиду того что на этом результате строятся основные выводы, остановимся на нем несколько подробнее.

Сначала измерялась толщина адсорбционного слоя при давлении, как можно более близком, но все же несколько меньшем, чем давление насыщенных паров. Для этого нужно было поляризатор P_1 и анализатор P_2 (см. [1], рис. 2) установить так, чтобы поле зрения микроскопа было темным; затем, медленно повышая температуру в пробирке 2 (см. [1], рис. 5), можно было, не отрываясь от микроскопа, наблюдать за пленкой. Если адсорбционная пленка по мере приближения к насыщению неограниченно утолщается, то должно было бы наблюдаться попеременное просветление и затемнение поля зрения микроскопа [1]. Это следует из того, что параметры эллиптической поляризации света, отраженного от пленки, являются периодическими функциями толщины пленки. Если толщина пленки при дальнейшем приближении к насыщению существенно не меняется, то поле зрения должно оставаться темным. Для неполярных жидкостей (четыреххлористый углерод, бензол) мы наблюдали первый случай, а для полярных — второй.

Именно, для полярных жидкостей поле оставалось темным, даже когда начиналась конденсация на микрокапельках или, вернее, микролинзочках росы, возникавших в виде светлых точек, превращавшихся далее в светлые пятнышки на темном поле зрения микроскопа. Эти точки постепенно росли, превращаясь в хорошо видимые капли, фотография которых помещена на рис. 20.

Из того факта, что упругость пара над выпуклой поверхностью по формуле Томсона несколько выше, чем над плоской поверхностью, следует, что, прежде чем появились капли, возникло небольшое пересыщение, и все же поле зрения микроскопа оставалось темным, и, следовательно, толщина адсорбционного слоя заметно не изменялась. Все это с очевидностью указывает, что в этих случаях изотерма пересекает ординату, соответствующую насыщению, переход к объемной фазе происходит не постепенно, по мере удаления от стенки, а скачком.

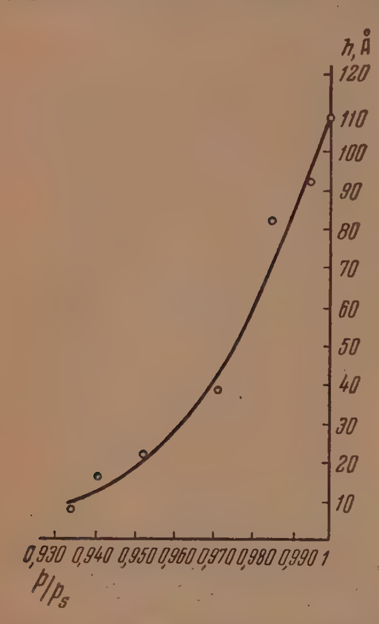


Рис. 9. Изотерма адсорбции гептилового спирта на стекле К-8, = 25° C

Особенно убедителен этот вывод, если сопоставить его с тем, что наблюдалось для неполярных жидкостей, как, например, CCl_4, бензол. В этих случаях, по мере приближения к насыщению, поле зрения на каждом участке неоднократно попеременно просветлялось и затемнялось, и пленка, наконец, приобретала такую толщину, что можно было видеть в поле зрения одновременно ряд интерференционных полос. Следует подчеркнуть, что при этом никаких скачкообразных изменений толщины никогда не наблюдалось; следовательно, толщина возрастала непрерывно. В этом случае естественно считать, что изотерма адсорбции асимптотически приближается к ординате, соответствующей состоянию насыщения.

Конечно, возможно предположить, что и в случае неполярных жидкостей изотерма адсорбции пересекает ординату $p/p_s = 1$ где-то при весьма больших значениях толщины (бо́льших микрона). Однако такое предположение мало правдоподобно, и фактических оснований для него нет.

Таким образом тезис о том, что в случае полярных веществ изотерма пересекает ординату $p/p_s = 1$, переход к объемной фазе происходит скачком, непосредственно и однозначно вытекает из эксперимента. Асимптотическое приближение изотермы изученных неполярных веществ (CCl_4, бензол) к ординате, соответствующей состоянию насыщения, в свете проведенных наблюдений следует рассматривать как в высшей степени вероятное предположение.

Оптический микрополяризационный метод изучения адсорбции был применен ранее в работе одного из авторов совместно с В. И. Гольданским и В. В. Карасевым [2]. Однако образование полимолекулярных слоев наблюдалось при значительно меньших насыщениях и были получены существенно большие толщины адсорбционных слоев. Это объясняется, возможно, использованием для мытья стекла хромовой смеси, изменяющей его поверхность. Такое объяснение, однако, все же яв-

ляется спорным, так как в этом случае по мере заполнения адсорбирующимся веществом образовавшихся в стекле пор эллиптичность отраженного света, по которой судят о толщине слоя, должна была бы

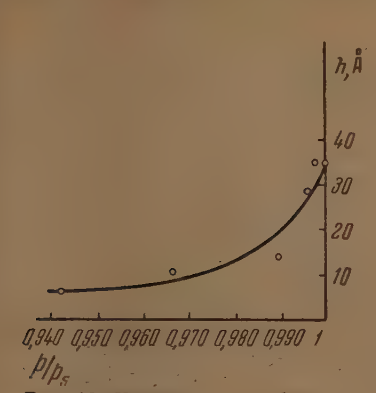


Рис. 10. Изотерма адсорбции октилового спирта на стекле К-8, $t = 25°$ С

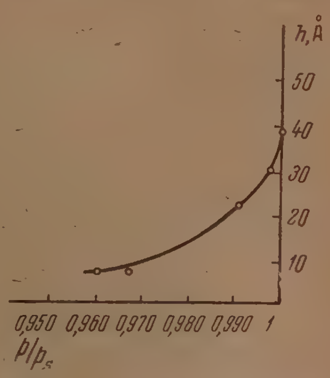


Рис. 11. Изотерма адсорбции нонилового спирта на стекле К-8, $t = 25°$ С

не увеличиваться, как при образовании адсорбированной пленки, а, наоборот, уменьшаться.

Тем не менее основной качественный результат этой работы, который состоит в том, что для некоторых веществ адсорбционный слой не стремится к бесконечности по мере приближения упругости адсорбирующихся паров к состоянию насыщения, а имеет при $p/p_s = 1$ определенную конечную толщину и конденсация паров сопровождается образованием микролинзочек на адсорбционном слое конечной толщины, полностью подтвердился*.

Полимолекулярная адсорбция, однако, для давлений, не достигающих насыщения, была изучена при измерении адсорбции паров на порошках рядом исследователей [3].

Рис. 12. Изотерма адсорбции децилового спирта на стекле К-8, $t = 20°$С

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим сначала случай неполярных жидкостей, когда можно предположить в соответствии с потенциальной теорией адсорбции, что по мере приближения к насыщению толщина адсорбционного слоя возрастает весьма быстро до толщин, соответствующих многим микронам, т. е. изотерма асимптотически приближается к ординате $p/p_s = 1$. Нет оснований сомневаться, что эти толщины соответствуют объемной фазе с обычными свойствами. В этом случае адсорбционный слой ни при каком значении тол-

* Результаты, аналогичные в отношении толщин полимолекулярных адсорбционных слоев и формы изотерм адсорбции тем, которые изложены в данной статье, были также получены, и количественное расхождение со статьей [2] обнаружено в измерениях адсорбции в атмосфере водорода Б. В. Дерягина и М. Л. Смолянского, предварительное сообщение о которых было сделано первым автором в докладе, прочитанном на конференции по адсорбции в МГУ (1948 г.), и вторым автором—на конференции по катализу в Киеве (1949 г.).

щины слоя h не может сосуществовать с объемной фазой, находясь с ней в равновесии, так как всегда имеет меньшую упругость пара.

Из сказанного следует, что адсорбционный слой в этом случае нельзя рассматривать как особую фазу, наряду с объемом жидкости. Достаточно вспомнить, что определение фазы включает наличие резкой границы раздела двух фаз, находящихся в состоянии термодинамического равновесия между собой. Фазовые состояния объема жидкости и адсорбционного слоя

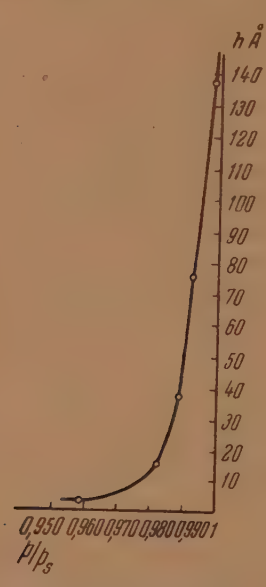


Рис. 13. Изотерма адсорбции четыреххлористого углерода на стекле К-8, $t = 20°$ C

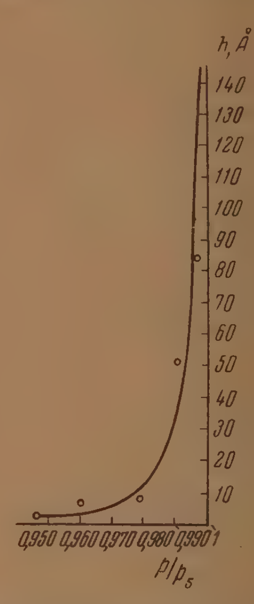


Рис. 14. Изотерма адсорбции четыреххлористого углерода на стекле флинт, $t = 22,5°$ C

здесь следует считать одинаковыми, точно так же, как разные части объема жидкости или газа, находящихся в поле действия какой-либо внешней силы, например силы тяжести. В этом последнем примере свойства, например плотность, при переходе от одних точек к другим меняются также непрерывно, как свойства адсорбционных слоев четыреххлористого углерода, бензола, пентана и гептана по мере их утолщения и, следовательно, ослабления средней по объему интенсивности молекулярно-поверхностных сил, в поле действия которых эти слои находятся.

Следует заметить, что сделанный вывод отнюдь не означает игнорирования существенных различий состояния указанных веществ в объеме и в виде адсорбционного слоя. Наоборот, эти различия могут быть весьма велики, особенно, если сравнивать свойства объемной жидкости со свойствами монослоя. Однако существование подобных различий еще не предопределяет различия фазовых или «агрегатных» состояний.

Ход изотерм для полярных жидкостей резко отличен от только что описанного; переход к объемной фазе происходит не в результате постепенного утолщения полимолекулярного адсорбционного слоя, а в результате скачкообразного появления поверхностных центров новой фазы на слое конечной толщины h_g. Таким образом, в этом случае адсорбционный слой определенной толщины h_g может сосуществовать с объемной

фазой, находясь с ней в непосредственном контакте (линейном, вдоль периметра смачивания) и в состоянии термодинамического равновесия. В то же время, имея малую толщину (менее 100 Å), адсорбционный слой находится в зоне действия поверхности адсорбента, поэтому его свойства должны отличаться от свойств жидкости. Следовательно, согласно строгому определению фазы, в данном случае адсорбционный слой должен рассматриваться как особая граничная фаза.

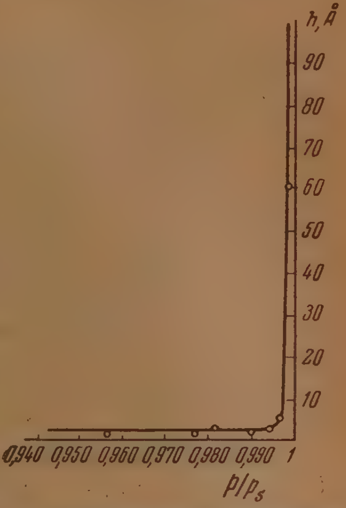


Рис. 15. Изотерма адсорбции бензола на стекле флинт, $t = 21°C$

Следует отметить, что толщина адсорбционного слоя, находящегося в равновесии с образующимися на нем микрокапельками жидкости, должна быть несколько больше той, при которой адсорбционный слой находится в равновесии с насыщенным паром, так как линзочки имеют по формуле Томсона несколько бо́льшую упругость пара, чем плоская поверхность жидкости. Однако такое утолщение слоя на опыте обнаружить затруднительно ввиду его незначительности.

При контакте адсорбционного слоя с образовавшимися на нем микрокапельками с пересыщенным паром конденсация может идти как на поверхности капелек, так и на поверхности адсорбционного слоя, однако заметного утолщения слоя не происходит. Это, очевидно, объясняется тем, что дальнейшее утолщение адсорбционного слоя привело бы к тому, что его термодинамический потенциал сделался бы более высоким, чем потенциал капелек жидкости; такая система не могла бы

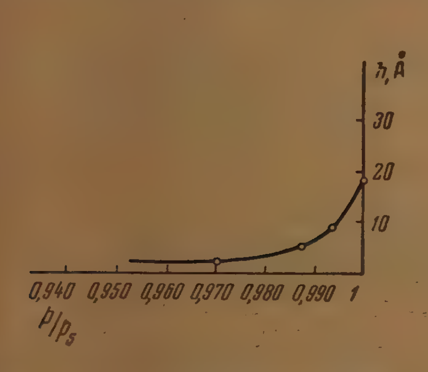


Рис. 16. Изотерма адсорбции нитробензола на стекле флинт

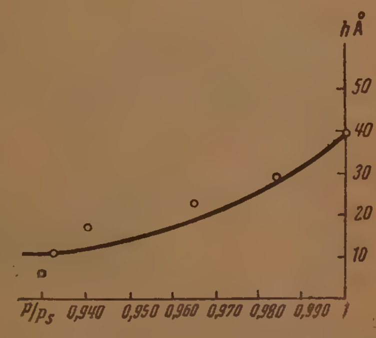


Рис. 17. Изотерма адсорбции капроновой кислоты на стекле флинт

находиться в равновесии, т. е. дополнительно конденсирующееся на адсорбционном слое вещество тем или иным способом должно подводиться к капелькам, ускоряя тем самым их рост. Как известно, при росте твердой фазы из паров, как показали К. М. Горбунова и П. Д. Данков [4], также имеет место перенос вещества вдоль поверхности к очагам роста.

Возможность существования полимолекулярных адсорбционных слоев конечной толщины в равновесии с насыщенным паром и разрыв непре-

рывности при переходе к объемной фазе впервые предположил А. Н. Фрумкин в развитой им теории смачивания [5]. Им было показано, что если потенциал сил притяжения, исходящих от жидкости, быстрее убывает с расстоянием, чем потенциал сил твердой подкладки по отношению к

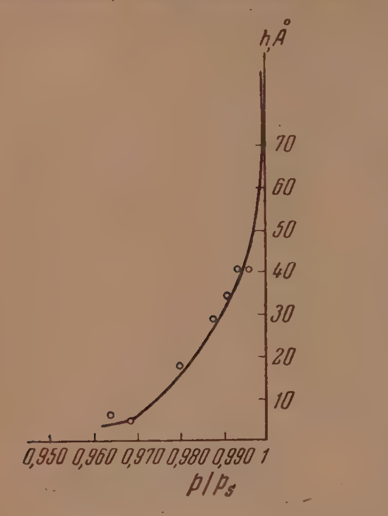


Рис. 18. Изотерма адсорбции нормального пентана на стекле К-8, $t = 21°C$

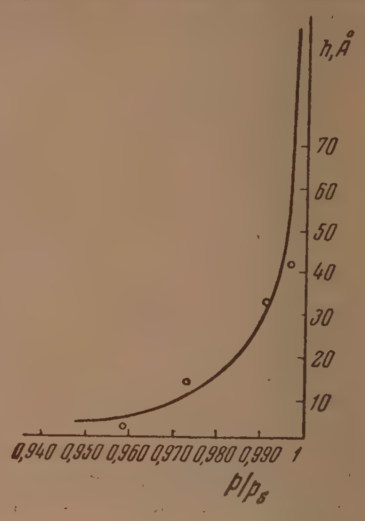


Рис. 19. Изотерма адсорбции нормального гептана на стекле флинт, $t = 21°C$

той же жидкости, то в некотором интервале толщин полимолекулярные слои абсолютно неустойчивы. Термодинамической неустойчивостью пленок толщины, большей чем h_g, можно объяснить, как прерывный переход

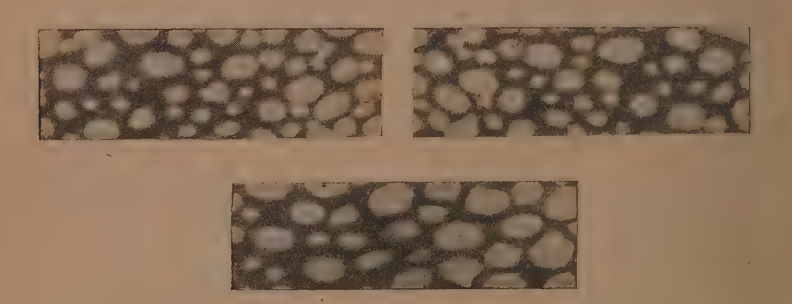


Рис. 20. Капельки росы в темном поле зрения микроскопа (увеличение × 21)

от адсорбционного слоя к объемной фазе, так и неполное смачивание. В то же время, как показал А. Н. Фрумкин [5], из отличия краевого угла смачивания от нуля можно чисто термодинамически вывести невозможность непрерывного перехода от адсорбционного слоя к объемной жидкой фазе, т. е. необходимость существования скачкообразных изменений толщин.

Исходя из этих представлений, изотерму адсорбции следовало бы изобразить так, как это сделано на рис. 21. Участок *abc* соответствует абсолютно лабильным состояниям, но более толстые слои (ветвь β) могут

ыть получены. Изображенную изотерму можно объяснить как процесс $\alpha \rightarrow \beta$, оответствующий гетерогенной конденсации, так и процесс $\beta \rightarrow \alpha$ прорыва мачивающей пленки, который наблюдался в работах [6, 7] при приближении пузырька воздуха к твердой поверхности, находящейся в жидости.

Однако, по нашему мнению, возможно и даже вероятно несколько иное бъяснение прерывного перехода от адсорбционного слоя к объему жидости, заключающееся в том, что полимолекулярный адсорбционный слой ля тех жидкостей, для которых изотера пересекает ординату $p/p_s = 1$, имеет собую, например ориентированную, структуру, благодаря чему упругость пара ад ним несколько выше, чем упруость пара p_s над слоем жидкости норальной структуры той же толщины. Следует заметить, что сделанное предположеие о влиянии структуры на упругость ара для слоя жидкости достаточной толщины — единственно возможное, так как сли предположить, что особая, например риентированная, структура, наоборот, понижает упругость пара, то эта структура, обладая большей устойчивостью, аспространялась бы на любую глубину, существование обычной жидкости (с ормальной» структурой) было бы невозожно.

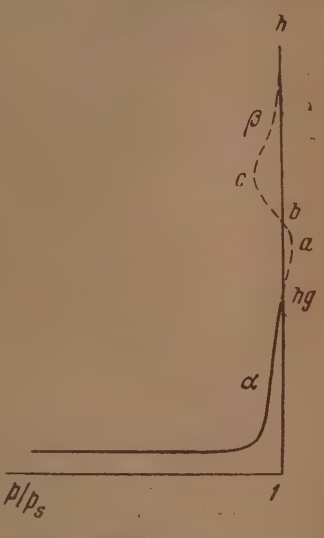


Рис. 21

Обозначим понижение упругости пара над адсорбционным слоем, обусловенное действием подкладки (ее адсорбионного потенциала), через $p_{\text{под}}(h)$. сли адсорбционный слой толщины h, обладающий той же структурой, то и жидкость, находится при определенной температуре T в равновесии паром при давлении p, то можно записать:

$$p(h) = p_s - p_{\text{под}}(h), \tag{1}$$

де $p(h)$ — равновесное давление паров над адсорбционным слоем толины h, p_s — упругость насыщенных паров соответствующей жидкости ри данной температуре. Очевидно, что, если $p \rightarrow p_s$, то $h \rightarrow \infty$, ибо $_{\text{под}}(h \rightarrow \infty) = 0$.

Из уравнения (1) следует, что в этом случае для адсорбционного слоя юбой толщины h имеет место неравенство:

$$p(h) < p_s,$$

. е. адсорбционный слой ни при каком значении h не может сосуществовать равновесии с объемной фазой. Это соответствует нашим наблюдениям а адсорбцией четыреххлористого углерода, бензола и н-пентана.

В том случае, когда структура адсорбционного слоя отличается от труктуры жидкости в объеме, уравнение (1) перепишется так:

$$p(h) = p'_s - p_{\text{под}}(h). \tag{2}$$

В этом случае $h \rightarrow \infty$ при $p \rightarrow p'_s$; причем $p'_s > p_s$. При давлении аров $p = p_s$ толщина адсорбционного слоя имеет вполне определенную конечную толщину h_g, которая определится соотношением:

$$p'_s - p_s = p_{\text{под}}(h_g). \tag{3}$$

Изотерма адсорбции для этого случая изображена на рис. 22 (ветвь [illegible] ветвь [illegible] соответствует жидкости обычной структуры.

Величину [illegible], которая характеризует поле молекулярных повер[хностных] сил в случае, когда изотерма не пересекает ординату $p/p_s =$ [illegible] можно связать с величиной расклинивающего давления $p(h)$, иссле[до]ванного в работах [6—8]. Было показано [8], что, зная величину расклин[ивающего] давления как функцию толщины тонкого слоя, можно вычисли[ть] понижение упругости пара над тонким слоем той же толщины h, покр[ы]вающим поверхность твердой фазы, по сравнению с толстым сло[ем]

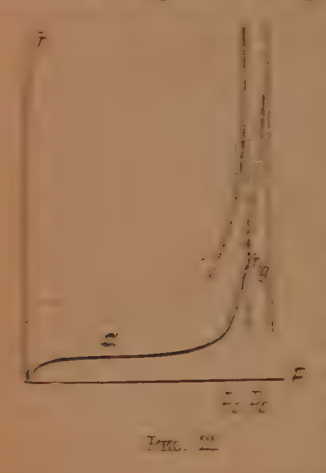


Рис. 22

($h \to \infty$); иначе говоря, определить пониж[е]ние упругости пара над слоем толщины [illegible] обусловленное действием поверхностных си[л], исходящих от твердого тела, а именно п[о]нижение упругости пара * Δp равно

$$\Delta p = \frac{\rho_г}{\rho_ж} P,$$ [illegible]

где — $\rho_г$ — плотность пара, $\rho_ж$ — плотност[ь] жидкости, P — расклинивающее давление.

Ориентировочный расчет, произведенны[й], например, для адсорбции воды на стекл[е] по соответствующей изотерме расклиниваю[щего] давления, показывает, что образовани[е] полимолекулярных адсорбционных сло[ев] на стекле следует ожидать только при весьм[а] высоких относительных давлениях. Поэтом[у] работы по расклинивающему давлению, о[хва]тившие значительную глубину поверхностной зоны жидкости, не н[а]ходятся в противоречии с тем фактом, что в широкой области относител[ь]ных давлений адсорбция носит мономолекулярный характер. Одна[ко] вблизи точки насыщения даже на гладкой поверхности должны образ[о]ваться полимолекулярные слои. Наши измерения, проведенные [на] гладкой оптически полированной поверхности стекла, соответству[ют] этим взглядам.

Представляет интерес выяснить, можно ли форму изотермы адсор[бции] [illegible] неполярных веществ вблизи насыщения приписать целиком дейс[т]вию дисперсионных сил? Для этого подставим в уравнение (4) значени[е] [illegible], полученное согласно определению расклинивающего давления из фо[р]мулы [illegible]:

$$P\,dh = du,$$ [illegible]

где du — изменение свободной энергии системы при переносе слоя то[л]щиной dh с площадью, равной единице, расположенного на расстояни[и] h от твердой стенки, на поверхность объемной жидкой фазы. Если так[ое] изменение свободной энергии связано только с работой против дисперс[и]онных сил молекулярного взаимодействия между слоем dh и подстилаю[щими] слоями жидкости и твердой стенки и не сопровождается измен[е]нием энтропии системы, то можно приравнять du разности $du = du_{12} - du$ [illegible] где du_{12} — потенциальная энергия дисперсионного взаимодействия меж[ду] молекулами жидкой и твердой фаз, du_{11} — между молекулами жид[кости] [illegible]

---

* При больших значениях $\Delta p/p_s$ точнее вместо этого отношения, следует по[д]ставить величину $\ln \frac{p}{p_s}$ [illegible]

фазы. Предполагая аддитивность* дисперсионных сил, du_{12} и du_{11} можно вычислить по формулам:

$$du_{12} = q_1 q_2 \lambda_{12}\, dh \iiint \frac{1}{r^6}\, d\tau, \qquad (6)$$

$$du_{11} = q_1^2 \lambda_{11}\, dh \iiint \frac{1}{r^6}\, d\tau, \qquad (7)$$

где λ_{12} — константа дисперсионного взаимодействия молекул твердой и жидкой фаз, а λ_{11} — молекул жидкой фазы между собой, q_1 и q_2 — число молекул жидкой и соответственно твердой фазы в единице объема, r — расстояние от некоторой точки в элементарном слое dh до элемента объема $d\tau$ стенки, причем интегрирование распространяется на бесконечное полупространство, ограниченное поверхностью раздела стенка — слой жидкой фазы.

Интегрирование и учет уравнения (5) дают

$$P = \frac{du}{dh} = \frac{A_{12} - A_{11}}{6\pi} h^{-3}, \qquad (8)$$

где $A_{12} = \pi^2 q_1 q_2 \lambda_{12}$ и $A_{11} = \pi^2 q_1^2 \lambda_{11}$ — константы объемного молекулярного взаимодействия в форме, содержащей согласно [9; 10] множитель π^2.

Из (4) и (8), выражая плотность пара уравнением Клапейрона—Менделеева, получим

$$\frac{\Delta p}{p_s} = \left(1 - \frac{p}{p_s}\right) = \frac{1}{6\pi} \frac{M}{\rho_ж RT} \frac{A_{12} - A_{11}}{h^3}, \qquad (9)$$

где M — молекулярный вес и $\rho_ж$ — плотность жидкости. Полученное соотношение показывает при сравнении с аналогичным соотношением в потенциальной теории адсорбции, что «адсорбционный потенциал» в действительности есть разность двух членов**, из которых второй зависит только от рода адсорбата и константы дисперсионного взаимодействия его молекул, но не зависит от рода адсорбента. В результате могут наблюдаться случаи, когда при наличии неравенства $A_{11} > A_{12}$ адсорбционный потенциал отрицателен. В этом случае, как показывает уравнение (9), дисперсионные силы препятствуют полимолекулярной адсорбции, и последняя может осуществляться только за счет других эффектов (ориентационные силы при несвободном вращении молекул, энтропийные эффекты, неаддитивность дисперсионных сил). Если влияние этих последних эффектов перевешивает при малых h, но быстрее убывает с ростом h, чем выражение (9), пропорциональное h^{-3}, то в результате изотерма полимолекулярной адсорбции будет пересекать ординату $p/p_s = 1$, и одновременно краевой угол смачивания будет отличен от нуля. Аналогичный механизм неполного смачивания был рассмотрен ранее [5].

В наших опытах этот случай для неполярных веществ не реализовался. Возможно, что он имеет место для слюды в качестве твердой подкладки при адсорбции паров бензола и других неполярных веществ [11].

Точная проверка приложимости уравнения (9) к результатам наших измерений невозможна, так как малые значения h измеряются с большой относительной ошибкой, а при больших h сказывается большая относительная неточность измерений Δp. Тем не менее анализ графиков изотерм

* Это предположение для конденсированных тел, несомненно, является неточным и необоснованным. Это обстоятельство влияет, однако, только на числовые коэффициенты A в дальнейших формулах, но не на вид последних.

** Это обстоятельство обычно упускается из виду.

адсорбции показывает, что отклонения наблюденной полимолекулярно[й] адсорбции (при $h > 15$ Å) для CCl_4, C_6H_6, н-пентана и н-гептана [о]т формулы (9) носят довольно систематический характер и, повидимому, выходят за максимально возможные пределы ошибок измерения пр[и] любых значениях константы $\Delta A = A_{12} - A_{11}$.

Однако средние значения ΔA, которые получаются при сравнени[и] экспериментальных данных с формулой (9), имеют порядок величины 10^{-12}, согласующийся с теорией дисперсионных сил Лондона.

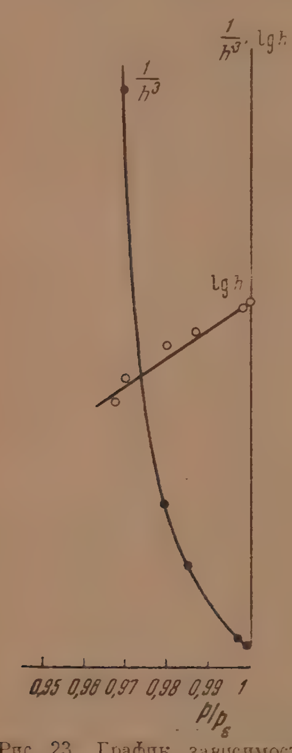


Рис. 23. График зависимости $1/h^3$ и $\lg h$ от p/p_s для воды

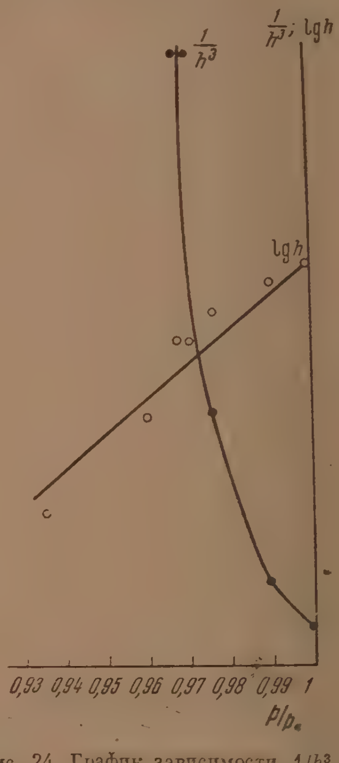


Рис. 24. График зависимости $1/h^3$ и $\lg h$ от p/p_s для гексилового спирта

К изотермам адсорбции воды и спиртов вблизи $p/p_s = 1$ уравнение (9) оказывается уже явно не приложимым даже при выборе значений p_s, больших нормального для объемной жидкости. Это видно из графиков, приведенных на рис. 23—25, где по осям абсцисс отложены p/p_s, а по осям ординат — $1/h^3$. Не получается выпрямления кривых и в том случае, если откладывать по оси ординат $\frac{1}{h^2}$ или $\frac{1}{h}$. На тех же рисунках отложены по осям ординат $\lg h$. Мы видим, что логарифмическая зависимость* оправдывается значительно лучше.

Здесь следует остановиться особо на работе [12], ввиду того, что она была предпринята, так же как и настоящая работа, с целью выяснения расстояния, на которое распространяется действие твердой стенки в глубь пограничных с ней слоев жидкости, и поскольку в этой работе измерения адсорбции были также выполнены по поляризационно-оптическому ме-

* Она может быть выведена из существенно иных соображений.

оду. При этом было применено многократное отражение поляризованного света от исследуемого адсорбционного слоя, что способно несколько повышать чувствительность измерения толщин, хотя и в весьма ограниченной степени, так как с увеличением числа отражений разность фаз обеих компонент отраженного света растет в арифметической прогрессии, а интенсивность света падает в геометрический прогрессии, что лимитирует полезное увеличение числа отражений. В то же время в работе [12] отражался от адсорбционного слоя (как обычно в подобных измерениях) параллельный пучок лучей (без чего использование многократного отражения затруднительно), что не позволяло контролировать микроскопически однородность слоя и появление зародышей новой фазы, как это было осуществлено в настоящей работе.

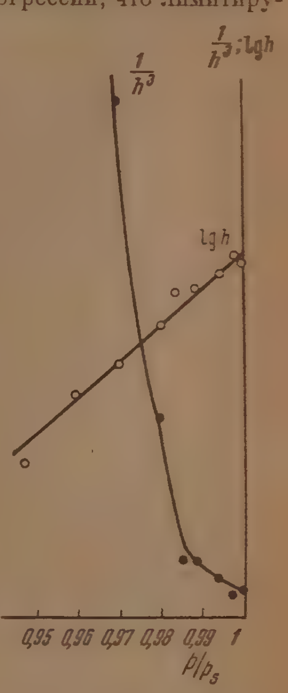


Рис. 25. График зависимости $1/h^3$ и $\lg h$ от p/p_s для бутилового спирта

В то же время точность термостатирования в работе [12] была, очевидно, ниже достигнутой нами, что, возможно, и помешало им распространить свои измерения в область существования полимолекулярной адсорбции, где разброс экспериментальных точек был бы еще больше. Это ясно показывает преимущество нашей методики для решения поставленного вопроса. Однако достойно удивления, что, ограничившись вследствие указанных дефектов методики областью $p/p_s < 0{,}95$, где полимолекулярная адсорбция отсутствует (хотя признаки перехода к ней имеются и на их графиках), авторы [12] решились сделать вывод о том, что если при относительных давлениях ниже 0,95 полимолекулярная адсорбция отсутствует, то надо отбросить выводы работ ряда авторов о значительной глубине, на которую проникает влияние твердой стенки, модифицирующее свойства прилегающих слоев жидкостей.

Следует добавить, что авторы [12], делая такой произвольный вывод, забывают также, что их измерения производились на платиновой и золотой фольге, но не на стеклах и кварце, как в работах цитированных ими авторов. С особой четкостью абсолютная необоснованность выводов, сделанных в [12] в отношении толщины слоя жидкости со свойствами, видоизмененными под влиянием прилегающей твердой стенки, вытекает из формулы (4). Применяя уравнение (4) к результатам измерений расклинивающего действия смачивающей пленки воды на стекле [6], для которой $P = 5$ г/см² при $h = 500$ Å, получим

$$\frac{\Delta p}{p_s} = 1 - p/p_s = 0{,}000004.$$

Иными словами, для того чтобы обнаружить по изотерме адсорбции существование (или отсутствие) пленки воды, демонстрирующей распространение подобного действия твердой стенки на расстояние 500 Å, в [12] надо было бы не обрывать измерения адсорбции при $p/p_s = 0{,}95$, а продолжать их до $p/p_s = 0{,}999996$, т. е. приблизиться к насыщению еще на 4 порядка. Сказанное достаточно иллюстрирует теоретическую несостоятельность попытки [12] поколебать адсорбционными измерениями работы по особым свойствам тонких пленок.

образующих на стекле краевой угол, отличный от нуля, согласуется с теорией неполного смачивания А. Н. Фрумкина.

В противоположность этому, объемная фаза при поверхностной конденсации неполярных веществ (CCl_4 и др.), повидимому, появляется в результате непрерывного утолщения адсорбционного слоя, могущего протекать вполне обратимо.

5. Приведенные данные позволяют говорить о том, что для полярных веществ различие между адсорбционным полимолекулярным слоем и объемом жидкости носит характер фазовых различий, и переход между ними аналогичен фазовому переходу первого рода. Это дает право говорить о полимолекулярных адсорбционных слоях как особых граничных фазах.

Наоборот, адсорбционный слой паров неполярных веществ нельзя рассматривать как особую фазу, отличную от объемной, поскольку между ними возможен непрерывный переход и невозможно их сосуществование.

6. В работе поднят вопрос о том, связано ли различие фазовых состояний адсорбционных слоев и объема неполярных жидкостей с различием структуры или нет. Приводятся данные и соображения в пользу наличия подобных различий, объясняющих невозможность непрерывного перехода между ними, хотя вопрос и не может считаться окончательно разрешенным.

Подобная интерпретация результатов согласуется с итогами исследований вязкости граничных слоев полярных жидкостей по методу сдувания и означает, что между объемом и пристенным полимолекулярным слоем жидкости существует резкая граница раздела, обусловленная различием молекулярного строения.

Толщина адсорбционного слоя паров полярных веществ примерно экспоненциально зависит от давления паров. Во всяком случае форма изотерм полимолекулярной адсорбции, полученных нами, не может быть объяснена учетом только Лондоновских сил в предположении их аддитивности.

В заключение приносим благодарность В. И. Гаврилову за конструктивную разработку микрополяризационного гониометра; Н. В. Сергиевскому и Н. И. Бутузову за изготовление прибора в экспериментальных мастерских Центракадемснаба (нач. А. А. Грубе).

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
7. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин и З. М. Зорин, Журн. физ. химии, 29, 1010, 1955.
2. Б. В. Дерягин, В. В. Карасев, В. И. Гольданский, ДАН, 57, 697, 1947.
3. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН, 58, 1061, 1947, Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Кисилев и др., ДАН, 77, 77, 1951.
4. К. М. Горбунова, П. Д. Данков, Успехи химии, 16, 710, 1948.
5. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 12, 337, 1938.
6. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 741, 1936.
7. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1119, 1937.
8. Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов, Коллоидн. журн., 1, 385, 1935.
9. H. Hamaker, Physica, 4, 1058, 1937.
10. E. Verwey, J. Overbeek, Theory of Stability of Lyophobic Colloids, N.Y.—L., 1948.
11. D. Bangham, Mosallam, Z. Saweris, Nature, 140, 237, 1937; D. Bangham, Saweris, Trans. Farad. Soc. 34, 551, 1938. D. Bangham, Journ. Chem. Phys., 14, 352, 1946.
12. F. Bowden, W. Throssel, Proc. Roy. Soc.(A), 209, 297, 1951.

О ВЛИЯНИИ ОБРАТИМОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ХАРАКТЕР ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ОТ ОБОБЩЕННЫХ СИЛ

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ ПРЕВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЫ

А. В. Воронов

Еще Д. И. Менделеев ([1], стр. 202—203) обратил внимание на то обстоятельство, что характер зависимости свойств системы от температуры, давления и других факторов существенно изменяется в случае протекания в ней химического превращения. Вполне обоснованно он указывал, что возникающие в последнем случае аномалии в изменениях свойств наиболее резко выражаются в дифференциальных свойствах системы и что само наличие этих аномалий является косвенным признаком химического взаимодействия.

Этот признак, впервые успешно использованный самим же Менделеевым при исследованиях растворов [1], получил дальнейшее плодотворное применение в физико-химическом анализе, развитом Н. С. Курнаковым и его школой. Однако и до настоящего времени изложенные идеи Д. И. Менделеева далеко еще не исчерпаны в особенности в отношении изучения гомогенных систем. У последних во многих случаях экспериментально установленные аномалии в изменениях свойств не получили достоверного объяснения, и лишь в редких случаях внутренняя причина этих аномалий точно установлена.

Из числа наиболее ранних работ особенно показательными в этом отношении являются обширные многолетние исследования серы, обзор которых приведен у Кройта [2]. Эти исследования, обнаружившие аномальное изменение целого ряда свойств жидкой серы при повышении температуры и, в частности, как это было позже показано в работе Льюиса и Рендала [3], прохождение теплоемкости серы через максимум вблизи 160°С, позволили, в конечном счете, установить в жидкой сере существование двух модификаций этого вещества, находящихся в динамическом равновесии друг с другом.

Аномалии в температурной зависимости теплоемкости органических жидкостей, обнаруженные Вильямсом и Даниэльсом [4] у бензола, этилбензола и четыреххлористого углерода и Сейером [5] у цис-декагидронафталина, эти авторы объясняют существованием и взаимным превращением различных молекулярных форм у указанных веществ. Однако это объяснение носит предположительный характер, и к тому же Сейер именует наблюдавшиеся им явления фазовыми переходами II рода.

В. Т. Славянским [6] было обнаружено аномальное изменение вязкости с ростом температуры у ряда жидкостей, которое он объясняет существованием аллотропных модификаций у этих жидкостей. Аналогичное предположение было высказано еще ранее Н. А. Пушиным и И. В. Гребенщиковым [7] на основании опытов иного рода.

В ряде работ С. С. Уразовского с сотрудниками [8—11] экспериментально обнаруженные аномалии в температурной зависимости разнообразных свойств расплавов и растворов веществ, обладающих кристаллическим полиморфизмом, используются в качестве доказательства существования молекулярной полиморфии у этих веществ. Полиморфизм здесь рассматривается как следствие полиморфии молекул [11]. В ряде случаев удалось найти экспериментальное подтверждение этой теории путем исследования химических свойств растворов различных кристаллических модификаций «одного и того же» вещества [11—13]. Автор описанной теории не склонен относить указанные полиморфные модификации молекул к обычным химическим изомерам [14, 15].

Приведенные здесь примеры использования аномалий в изменениях свойств гомогенных систем в качестве критерия, доказывающего наличие

в этих системах химического превращения, всегда могут вызывать сомнения, так как не является исключенным, что и чисто физические процессы могут вызывать подобные аномалии. Действительно, например, особые аномалии в изменениях свойств, получившие наименование фазовых переходов II рода [16], в настоящее время объясняются главным образом физическими процессами [17, 18], хотя и высказывались соображения о возможном химическом источнике всех или некоторых подобных переходов [9, 19—21].

В связи с изложенным особый интерес представляют исследования, направленные на выяснение действительного влияния химического превращения на характер зависимости свойств системы от температуры и других факторов.

Среди этих исследований полезно остановиться на следующих. Мак-Коллум [22] показал, что теплоемкость газообразной четырехокиси азота проходит через резко выраженный максимум около 63°C, т. е. в той области температур, внутри которой исследуемый газ сильно диссоциирует с образованием двуокиси азота. Наблюдаемое вблизи максимума возрастание полной теплоемкости обусловлено включением в нее добавочного слагаемого, связанного с теплотой диссоциации газа, и именно это слагаемое с ростом температуры проходит через максимум.

К аналогичным заключениям пришли чисто теоретическим путем Моглих, Риве и Ромпе [23], которые для обратимо диссоциирующего двухатомного газа, а также для одноатомного газа в области температур ионизации последнего доказывают, что полная теплоемкость газа, вследствие включения теплоты диссоциации или, соответственно, ионизации, проходит через резко выраженный максимум.

Формально термодинамический путь подсчета был указан Эпштейном [24].

Весьма интересными являются работы В. К. Семенченко [20, 21], который теоретическим путем установил, что для идеальной системы, подвергающейся обратимому химическому превращению типа изомеризации, не только теплоемкость, но и другие термические и силовые коэффициенты (частные производные от обобщенных термодинамических координат по обобщенным силам) подчиняются уравнениям, сходным по форме с таковыми для обобщенных критических явлений (обычных критических явлений и фазовых переходов II рода), теория которых была разработана тем же автором [18, 20, 21, 25, 26, 27].

На этом основании В. К. Семенченко высказал предположение о существовании хемокритических явлений, проявляющихся в прохождении через максимум теплоемкости и других термических и силовых коэффициентов системы.

В работе [19] на примере идеальной гомогенной системы, претерпевающей химическое превращение типа изомеризации или диссоциации, было показано, что определенные аномалии в температурной зависимости свойств такой системы обусловлены неравномерным смещением химического равновесия при изменении температуры, выражающимся в том, что степень химического превращения с ростом температуры изменяется по кривой, обладающей точкой перегиба. Координаты этой точки могут быть определены из термодинамических уравнений равновесия. Температуру, отвечающую этой точке, можно было бы назвать температурой максимального сдвига равновесия. Соответствующие дифференциальные свойства проходят через экстремум при некоторой определенной температуре, хотя последняя, вообще говоря, и не совпадает с температурой максимального сдвига равновесия.

Как видно из приведенного обзора литературы, все исследования по вопросу о влиянии химического превращения на изменчивость физических свойств носили частный характер, будучи ограничены, прежде всего, идеальными гомогенными системами и далее, в большинстве случаев отдельными частными видами свойств и химическими реакциями простейшего типа. Было бы желательно поэтому рассмотреть данный вопрос в более общем виде, что и является целью предлагаемой работы.

ВЫВОД ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЙ

Задачу настоящего исследования здесь можно определить как выяснение влияния обратимого химического или физического превращения произвольного типа на характер зависимости экстенсивного свойства от обобщенной силы в системе произвольного типа. Таким образом, данное исследование распространяется на идеальные и неидеальные, гомогенные и гетерогенные системы и, равным образом, на любые происходящие в них равновесные превращения. Предполагается, однако, что в системе од

овременно протекает лишь одно из превращений указанного типа и что ия этого превращения применимо понятие степени превращения.

Под экстенсивными здесь понимаются все те свойства системы, которые ри постоянных значениях обобщенных сил (температуры, давления, апряжения электрического поля и т. д.) являются однородными функиями первой степени относительно переменных состава системы. Таим образом, сюда относятся в первую очередь такие интегральные свойва системы, как внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, изохорный изобарный потенциалы, полный электрический и магнитный моменты т. д. Затем сюда же относятся все частные производные от перечисленых интегральных свойств по обобщенным силам любого порядка, которые в соответствии с определениями Д. И. Менделеева целесообразно именовать дифференциальными свойствами системы.

Состав превращающейся системы в любой стадии превращения может ыть определен тремя величинами: N_1, N_2 и N_3, где N_1 — число диниц массы исходных веществ, N_2 — число единиц массы продуктов ревращения и N_3 — число единиц массы побочных веществ. В зависиости от характера превращения под исходными веществами здесь следует онимать либо эквивалентную смесь веществ, вступающих в химическую еакцию, либо эвтектическую или азеотропную смесь, претерпевающую фазовое превращение, и т. д. В частном случае речь может идти об одном ществе, претерпевающем химическое или физическое превращение. налогичный смысл следует приписывать здесь и продуктам превращея. Под побочными здесь понимаются вещества, масса которых в процес превращения остается неизменной. К последним могут относиться присутвующие в системе растворители, а также сверхэквивалентные количест отдельных (но, понятно, не всех!) исходных веществ или продуктов превращения в том случае, когда речь идет о химической реакции. Само собою нятно, что в частном случае побочные вещества могут в системе отсутвовать.

Учитывая, что величина экстенсивного свойства X, помимо состава стемы, определяемого переменными N_1, N_2 и N_3, зависит еще от значний обобщенных сил: $y_1, \ldots, y_i, \ldots, y_j$, действующих в этой системе, жно изобразить эту величину в виде функции:

$$X = F(N_1, N_2, N_3, y_1, \ldots, y_i, \ldots, y_j). \tag{1}$$

В превращающейся системе изменения величин N_1 и N_2 связаны руг с другом. Однако на первой стадии анализа (1) выгодно представить и величины в качестве независимых переменных. Такое поведение стемы является физически осуществимым. Так, например, если в стеме протекает химическая реакция, последняя часто может быть олностью заторможена путем удаления из системы присутствующего ней катализатора или путем внесения в нее отрицательного катализара. В этом случае величины N_1 и N_2 становятся уже независимыми еременными.

Учитывая ранее описанный характер функции X и применяя к ней звестную теорему Эйлера, можно представить (1) в следующем виде:

$$X = N_1 \left(\frac{\partial X}{\partial N_1}\right)_{N_2, N_3, y_i, y_j} + N_2 \left(\frac{\partial X}{\partial N_2}\right)_{N_1, N_3, y_i, y_j} + N_3 \left(\frac{\partial X}{\partial N_3}\right)_{N_1, N_2, y_i, y_j}, \tag{2}$$

е значки y_i и y_j у частных производных указывают, что последние рутся при постоянных значениях всех обобщенных сил.

Вводя далее обозначения:

$$\overline{X}_r = \frac{\partial X}{\partial N_r}, \tag{3}$$

идаем (2) следующую форму:

$$X = N_1\overline{X}_1 + N_2\overline{X}_2 + N_3\overline{X}_3. \tag{4}$$

Величины $\overline{X}_1, \overline{X}_2$ и $\overline{X}_3$, фигурирующие в этом уравнении, в дальнейшем будут именоваться парциальными. Последние в общем случае не совпадают с общеизвестными парциальными молярными величинами. Характер связи между теми и другими зависит от вида единиц массы (1 г-экв. или 1 г и т. п.), избранных для исчисления N_1, N_2 и N_3, и в каждом частном случае легко может быть установлен.

Уравнение (4) как по внешней форме, так и по своему внутреннему содержанию аналогично выражению, используемому при выводе известного уравнения Гиббса — Дюгема. Поэтому анализ (4) позволяет сделать некоторые важные заключения, подобные тем, которые выводятся из уравнения Гиббса — Дюгема.

Обратим внимание на то, что каждая из парциальных величин $\overline{X}_r$ является однородной функцией нулевой степени относительно аргументов N_1, N_2 и N_3. Это позволяет на основании теоремы Эйлера написать:

$$N_1 \frac{\partial \overline{X}_r}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \overline{X}_r}{\partial N_2} + N_3 \frac{\partial \overline{X}_r}{\partial N_3} = 0. \quad (5)$$

Но, так как

$$\frac{\partial \overline{X}_r}{\partial N_k} = \frac{\partial^2 X}{\partial N_r \partial N_k} = \frac{\partial^2 X}{\partial N_k \cdot \partial N_r} = \frac{\partial \overline{X}_k}{\partial N_r},$$

можно в (5) произвести подстановки: $\frac{\partial \overline{X}_r}{\partial N_1} = \frac{\partial \overline{X}_1}{\partial N_r}$, $\frac{\partial \overline{X}_r}{\partial N_2} = \frac{\partial \overline{X}_2}{\partial N_r}$ и $\frac{\partial \overline{X}_r}{\partial N_3} = \frac{\partial \overline{X}_3}{\partial N_r}$, что при условии $r = 2$ и, следовательно, $N_r = N_2$ позволяет преобразовать (5) к такому виду:

$$N_1 \frac{\partial \overline{X}_1}{\partial N_2} + N_2 \frac{\partial \overline{X}_2}{\partial N_2} + N_3 \frac{\partial \overline{X}_3}{\partial N_2} = 0. \quad (6)$$

Учитывая далее то обстоятельство, что, подобно парциальным величинам, все три члена в левой части (6) также являются однородными функциями нулевой степени относительно N_1, N_2 и N_3, можно, не изменяя величин этих функций, заменить в них указанные аргументы новыми: $\frac{N_1}{N_1+N_2}$, $\frac{N_2}{N_1+N_2}$ и $\frac{N_3}{N_1+N_2}$, которые отличаются от прежних одним и тем же множителем $\frac{1}{N_1+N_2}$.

Вводя для новых аргументов обозначения $\frac{N_3}{N_1+N_2} = \nu$, $\frac{N_2}{N_1+N_2} = \alpha$, откуда $\frac{N_1}{N_1+N_2} = 1 - \alpha$, и подставляя их взамен старых в (6), приводим последнее к виду:

$$(1-\alpha)\frac{\partial \overline{X}_1}{\partial \alpha} + \alpha \frac{\partial \overline{X}_2}{\partial \alpha} + \nu \frac{\partial \overline{X}_3}{\partial \alpha} = 0. \quad (7)$$

Заменяя затем старые аргументы новыми в парциальных величинах $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ и $\overline{X}_3$, фигурирующих в (4), и выражая коэффициенты перед этими величинами также через новые аргументы, обозначив предварительно сумму $N_1 + N_2$ через N, преобразуем (4) к такому виду:

$$X = N\left[(1-\alpha)\overline{X}_1 + \alpha \overline{X}_2 + \nu \overline{X}_3\right]. \quad (8)$$

Интересно выяснить смысл новых аргументов, введенных в (7) и (8). Если систему, к которой применяются эти уравнения, рассматривать как результат превращения некоторой начальной системы и положить, что в начальной системе отсутствовали продукты превращения, то величина $N = N_1 + N_2$, измеряющая суммарную массу исходных веществ и

одуктов превращения и не изменяющаяся в процессе превращения, впадает с начальной массой исходных веществ. Но в таком случае $= N_2/N$ измеряет степень превращения исходных веществ в продукты евращения.

Величина $\nu = N_3/N$ показывает, во сколько раз масса побочных веществ евосходит массу веществ, участвующих в превращении. Эта величина тается постоянной в процессе превращения, если при этом побочные щества не вносятся дополнительно извне в систему.

Перед дальнейшим использованием (7) и (8) полезно напомнить, что и выводе этих уравнений значения обобщенных сил считались постоными. Помимо того, необходимо учесть, что в (7) все частные произдные взяты по α и, следовательно, при неизменности аргумента ν. оэтому более строгое изображение (7) должно иметь следующий вид:

$$(1-\alpha)\left(\frac{\partial \overline{X}_1}{\partial \alpha}\right)_{\nu, y_i\, y_j} + \alpha\left(\frac{\partial \overline{X}_2}{\partial \alpha}\right)_{\nu, y_i, y_j} + \nu\left(\frac{\partial \overline{X}_3}{\partial \alpha}\right)_{\nu, y_i, y_j} = 0 \qquad (9)$$

С другой стороны, в (8) парциальные величины $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ и $\overline{X}_3$ являтся функциями не только аргументов α и ν, но и обобщенных сил. амо же экстенсивное свойство X, помимо того, зависит от дополнительго аргумента N, наличие которого в (8) отражает, собственно говоря, от факт, что величина всякого такого свойства при неизменности рочих аргументов пропорциональна общей массе системы.

В системе, не способной к превращению или лишенной такой спообности, все аргументы являются действительно независимыми перемеными. Если, однако, в исследуемой системе наблюдается обратимое преращение, то изменение обобщенных сил и ν вызывает в ней в больинстве случаев изменение степени превращения и, следовательно, этот ргумент превращается в функцию предыдущих.

Учитывая последнее обстоятельство, продифференцируем (8) по одной з обобщенных сил y_i, что приводит к уравнению:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y_i}\right)_{N,\nu,y_j} = N\left[(1-\alpha)\left(\frac{\partial \overline{X}_1}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j} + \alpha\left(\frac{\partial \overline{X}_2}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j} + \nu\left(\frac{\partial \overline{X}_3}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j} + (\overline{X}_2-\overline{X}_1)\left(\frac{\partial \alpha}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j}\right], \qquad (10)$$

де значки y_j у производных символически указывают на неизменность сех обобщенных сил, кроме y_i.

При вычислении производных от парциальных величин в правой асти (10) необходимо учесть, что каждая из этих величин в общем слуае является функцией не только обобщенной силы y_i, но и степени ревращения α, которая сама в данном случае является функцией той же бобщенной силы y_i. Отсюда видно, что упомянутые производные в (10) олжны определяться как «полные» производные по y_i, и, следовательно, для каждой из них должно быть справедливо уравнение:

$$\left(\frac{\partial \overline{X}_r}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j} = \left(\frac{\partial \overline{X}_r}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j,\alpha} + \left(\frac{\partial \overline{X}_r}{\partial \alpha}\right)_{\nu,y_i,y_j}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j}, \qquad (11)$$

использование которого позволяет преобразовать (10) к виду:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y_i}\right)_{N,\nu,y_j} = N\left[(1-\alpha)\left(\frac{\partial \overline{X}_1}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \alpha\left(\frac{\partial \overline{X}_2}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \nu\left(\frac{\partial \overline{X}_3}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_i} + (\overline{X}_2-\overline{X}_1)\left(\frac{\partial \alpha}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j}\right] + N\left[(1-\alpha)\left(\frac{\partial \overline{X}_1}{\partial \alpha}\right)_{\nu,y_i,y_j} + \alpha\left(\frac{\partial \overline{X}_2}{\partial \alpha}\right)_{\nu,y_i,y_j} + \nu\left(\frac{\partial \overline{X}_3}{\partial \alpha}\right)_{\nu,y_i,y_j}\right]\left(\frac{\partial \alpha}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j}. \qquad (12)$$

Сопоставляя полученное уравнение с (9), замечаем. что второй мн гочлен в правой части (12) равен нулю, и, следовательно, данное ура нение приобретает следующий окончательный вид:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y_i}\right)_{N,\nu,y_j} = N\left[(1-\alpha)\left(\frac{\partial \overline{X}_1}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \alpha\left(\frac{\partial \overline{X}_2}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \right.$$
$$\left. + \nu\left(\frac{\partial \overline{X}_3}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \Delta\overline{X}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j}\right], \quad (1$$

где $\Delta\overline{X} = \overline{X}_2 - \overline{X}_1$.

Уравнение (8) и, в особенности, его дифференциальная форма (1 являются базисом для суждения о влиянии обратимого превращени произвольного типа на характер зависимости экстенсивных свойств с стемы от той или иной обобщенной силы, что открывает также пут для аналогичного суждения относительно некоторых неэкстенсивны свойств, имея в виду, что многие из них находятся в простой связ с экстенсивными.

ВЫВОДЫ

Выведены обобщенные уравнения для экстенсивных свойств системы претерпевающей обратимое превращение произвольного типа под влия нием изменения той или иной обобщенной силы.

Выведенные уравнения являются базисом для суждения о характер тех аномалий в изменениях свойств системы, которые наступают под вли янием протекающего в ней обратимого физического или химическог превращения.

Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила 17. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Избранные сочинения. т. 3, ОНТИ, Л., 1934.
2. H. R. Kruyt, Zs. f. phys. Chem., 64, 513, 1908.
3. G. N. Lewis, M. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc., 33, 476, 1911.
4. J. W. Williams, F. Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 1569, 1924.
5. W. F. Seyer, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 616, 1953.
6. В. Т. Славянский, ДАН, 58, 1077, 1947.
7. Н. А. Пушин, И. В. Гребенщиков, Journ. Chem. Soc., 123, 2717, 1923; 126, 2042, 1924.
8. С. С. Уразовский. П. М. Четаев, ДАН, 67. 101, 313. 1949.
9. С. С. Уразовский, И. А. Сидоров, ДАН, 70. 859. 1950.
10. С. С. Уразовский, П. А. Чернявский, Труды Харьковского политехнического института им. В. И. Ленина, 1, 47, 59, 1952.
11. С. С. Уразовский, О молекулярной полиморфии. Изд-во АН УССР, 1950.
12. С. С. Уразовский, В. И. Коробков, Труды ХХТИ им. С. М. Кирова, 7, 23, 1945.
13. С. С. Уразовский, Е. А. Коган, Журн. физ. химии, 24, 63, 1950.
14. С. С. Уразовский, ДАН, 82. 101, 1952.
15. С. С. Уразовский. Успехи химии, 21, 836, 1952.
16. P. S. Ehrenfest, Proc. Kön. Akad. Amsterdam, 36, 146, 1933.
17. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, ГТТИ, М., 1938.
18. В. К. Семенченко Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947.
19. С. С. Уразовский, А. В. Воронов, ДАН, 77, 851, 1951.
20. В. К. Семенченко, ДАН, 74, 335, 1950.
21. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 26, 1337, 1952.
22. E. D. Mc. Collum, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 28, 1927.
23. F. Möglich, K. H. Riewe. R Rompe, Ann. d. Phys. 35, 735, 1939.
24. П. С. Эпштейн, Курс термодинамики, ОГИЗ, М. — Л., 1948.
25. В. К. Семенченко, Вестн. МГУ, № 11. 103, 1948.
26. В. К. Семенченко, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 19, 26, 1949.
27. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 25, 121, 1951.

К ВОПРОСУ О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША В РАСТВОРЕ

С. В. Горбачев и А. В. Шлыков

В настоящее время для большинства твердых тел отсутствуют надеж-ые методы измерения поверхностного натяжения. Обычные методы из-ерения поверхностного натяжения в этом случае неприменимы ввиду есьма ограниченной подвижности молекул в твердых телах.

Как в отечественной, так и в иностранной литературе [1—5] имеются опытки оценить поверхностное натяжение на границе кристаллический ародыш/расплав или раствор. Наряду с другими методами [1] оценка оверхностного натяжения производится на основании уравнений, даю-щих зависимость скорости самопроизвольного возникновения зародышей расплавах или в пересыщенных растворах от переохлаждения или пе-ресыщения. Можно показать, что практически вывод соответствующих равнений основан на втором начале термодинамики. Энтропия равно-есной изолированной системы не является строго постоянной величиной, оответствующей максимальному возможному ее значению, а испытывает епрерывный ряд весьма малых флюктуативных изменений, оставаясь се время меньше этого максимального значения. Соответственно этому араметры, определяющие макроскопическое состояние системы, напри-ер концентрация, температура, давление и т. д., в отдельных неболь-их частях системы подвергаются флюктуативным колебаниям около екоторых средних значений, отвечающих макроэнтропии системы. ероятность такого состояния системы, при котором отклонения этих араметров от средних значений лежат в пределах от n_1 до $n_1 + dn_1$ и т n_2 до $n_2 + dn_2 \ldots$, равна

$$W = Ce^{-\frac{S_0 - S}{k}} dn_1 dn_2, \quad (1)$$

де C — константа, S_0 — макроскопическое значение энтропии при $n_1 = n_2 = \ldots = 0$, а S — энтропия, соответствующая отклонениям n_1, $n_2, \ldots$, и k — константа Больцмана. Энергия изолированной системы постоянна, оэтому для изотермических флюктуаций справедливо выражение:

$$S_0 - S = \frac{A}{T}, \quad (2)$$

де A — работа, необходимая для перевода системы из состояния со редней энтропией в заданное. Следовательно,

$$W = Ce^{-\frac{A}{kT}} dn_1 dn_2, \quad (3)$$

где dn_1, dn_2 — элементарный фазовый объем. Относя подсчеты к постоянной величине фазового объема, будем иметь вероятность состояния системы — W, пропорциональной экспоненциальному множителю, т. е.

$$W \simeq e^{-\frac{A}{kT}}. \quad (4)$$

Предполагая, что вероятность образования зародышей — J в пересыщенных растворах пропорциональна $e^{-\frac{A}{kT}}$, можно написать:

$$J \simeq W \simeq Ke^{-\frac{A}{kT}}. \tag{5}$$

При образовании кристаллической фазы, находящейся в равновесии с жидкостью, кристаллический зародыш, при данном его объеме, должен обладать минимальной свободной поверхностной энергией [6, 17, 18]. Работа образования такого кристаллического зародыша определяется следующим выражением:

$$A = {}^1/_3 \Sigma \sigma_i S_i, \tag{6}$$

где S_i — поверхность грани. Таким образом, работа образования кристаллического зародыша в пересыщенном растворе определяется не только значением поверхностной энергии σ на границе зародыш/раствор, но и его размерами. Следовательно, возникновение кристаллического зародыша возможно только в том случае, когда флюктуативно возникшая группировка молекул достигает определенного критического размера (эффективного радиуса — r_k), определяемого из уравнения, аналогичного уравнению Томсона:

$$RT \ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\sigma M}{r_k \rho}, \tag{7}$$

где c, c_0 — концентрации пересыщенного и насыщенного растворов, M — молекулярный вес растворенного вещества и ρ — плотность кристаллического зародыша.

На основании уравнений (6) и (7) работа изотермического образования кристаллического зародыша будет равна:

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3R^2T^2\rho^2\left(\ln \frac{c}{c_0}\right)^2}, \tag{8}$$

а вероятность образования кристаллических зародышей, согласно уравнению (5), определится выражением:

$$J = Ke^{-\frac{16}{3}\frac{N\pi M^2\sigma^3}{R^3T^3\rho^2\left(\ln \frac{c}{c_0}\right)^2}}, \tag{9}$$

где N — число Авогадро. Несколько иным путем уравнение (9) выводится в теории Фольмера и Вебера [7], которая была в дальнейшем развита Странским и Каишевым [8], а также Беккером и Дерингом [9]. Аналогичные представления развивал Я. И. Френкель [10]. Предэкспоненциальный коэффициент K определяется скоростью обмена молекул между кристаллическим зародышем и фазообразующей средой и поэтому в общем случае должен зависеть от механизма обмена. Для случая кристаллизации из пересыщенных растворов Я. И. Френкель [10] полагает, что вероятность перехода молекул из пересыщенного раствора в зародыш пропорциональна выражению $e^{-\frac{\Delta u}{RT}}$, где Δu — энергия активации, тогда коэффициент K в уравнении (9) может быть представлен следующим выражением:

$$K = K_1 e^{-\frac{\Delta u}{RT}}, \tag{10}$$

е K_1 — постоянный коэффициент. Вводя это значение K в выражение я вероятности образования зародышей (9), получим:

$$J = K_1 e^{-\frac{\Delta u}{RT}} e^{-\frac{16}{3}\frac{N\pi M^2\sigma^3}{R^3T^3\rho^2\left(\ln\frac{c}{c_0}\right)^2}}, \tag{11}$$

означая

$$B = \frac{16}{3}\frac{N\pi}{R^3}\left(\frac{M}{\rho}\right)^2, \tag{12}$$

ончательно будем иметь:

$$J = K_1 e^{-\frac{\Delta u}{RT}} e^{-\frac{B\sigma^3}{T^3\left(\ln\frac{c}{c_0}\right)^2}}. \tag{13}$$

гласно теоретическим подсчетам [10, 11], численная величина K_1 надится в пределах 10^{23}—10^{26}.

Против изложенной теории образования новой фазы одним из авторов 2] выдвинуты серьезные возражения.

1. Процесс образования новой фазы сопровождается изменением температуры, причем порядок этого эффекта определяется как раз энтроией фазообразования. Поэтому этот процесс существенно неизотермичеий. Теория, исходящая из условия изотермичности процессов образония новой фазы, не может быть верной.

2. Второе начало термодинамики нельзя считать применимым к там зародышам, которые имеют размер порядка 10^{-6} см [13].

3. Пересыщенный раствор, особенно в случае хорошо растворимых ществ, не может трактоваться как идеальный, и поэтому приложение нему термодинамических уравнений для идеальных систем не может ть верных результатов.

4. Эта теория образования новой фазы не учитывает необходимость ределенного времени для правильной ориентировки молекул, входящих флюктуативное уплотнение.

Как видно из предыдущего, рассматриваемая теория возникновения вой фазы базируется на применении второго начала термодинамики его статистическом выражении к процессам, ведущим к отклонениям малых частях системы таких параметров, как плотность, температура т. д., от статистически средних параметров ее макроскопического сояния. Поэтому применение второго начала к объектам, для которых о нарушается, не может быть справедливым.

В явлениях возникновения новой фазы решающее значение должна еть не свободная энергия фазового перехода, а кинетика отдачи энери. Образование зародыша из флюктуативного уплотнения только тогвозможно, когда от него обеспечен более или менее свободный отвод быточной энергии. Несмотря на приведенные существенные недостатки оретического обоснования, уравнение (13) используется для вычисления поверхностного натяжения на границе кристаллический зародыш/расор. Численные значения K_1, Δu и $B\sigma^3$, входящих в соотношение (13), жно определить только в том случае, если есть возможность по эксриментальным данным найти зависимость скорости самопроизвольного разования кристаллических зародышей в пересыщенных растворах от гарифма относительного пересыщения $\left(\ln\frac{c}{c_0}\right)$. Однако найти такую висимость не представляется возможным, так как при тщательной очистке учаемых веществ малейшему изменению величины $\ln\frac{c}{c_0}$ соответствует оль резкое возрастание времени, необходимого для появления кристалческих зародышей [14], что практическое осуществление таких изме-

рений становится невозможным. Можно произвести лишь ориентиров ную оценку поверхностного натяжения на границе кристаллический за дыш/раствор.

При предельном пересыщении, отвечающем самопроизвольному г цессу кристаллизации вещества из его раствора, вероятность образова кристаллических зародышей $J = 1$. Подставляя это значение J в с ношение (13), после его логарифмирования и преобразования, получ

$$\sigma^3 = \frac{\ln K_1 T^3 \left(\ln \frac{c}{c_0}\right)^2}{B} - \frac{\Delta u}{BR} T^2 \left(\ln \frac{c}{c_0}\right)^2 .$$

Принимая значение $K_1 = 10^{26}$, имеем:

$$\sigma^3 = \frac{59{,}87 T^3 \left(\ln \frac{c}{c_0}\right)^2}{B} - \frac{\Delta u}{BR} T^2 \left(\ln \frac{c}{c_0}\right)^2 , \qquad ($$

где B определяется соотношением (12). Для пересыщенных растворов ц лесообразно положить энергию активации Δu равной теплоте раство ния соли. Подставляя в соотношение (14) U, c_0 и c, можно вычисли ориентировочную величину поверхностного натяжения — σ на грани кристаллический зародыш/раствор.

Найденные таким способом численные значения поверхностного нат жения кристаллических зародышей KNO_3, KCl, KBr, K_2SO_4, $K_2Cr_2($ $KBrO_3$ и KJO_3 при различных температурах приведены в таблиг

Поверхностное натяжение — σ на границе кристаллический зародыш/раствор и размер зародышей

(по опытным данным настоящего исследования и уравнениям теории Фольмера)

Соль	Температура °C	Растворимость c_0, г-мол/кг	Предельная концентрация — c г-мол/кг	B	Δu кал/г-мол	σ эрг/см²	Радиус сфе ческого за дыша r_k в
KNO_3	0	1,30	3,28			26,7	12,2
	10	2,13	4,75			25,3	—
	20	3,14	6,59	40286	8543	25,0	—
	30	4,55	8,78			23,7	—
	40	6,35	11,26			22,2	—
	50	8,49	13,99			21,4	16,3
KCl	0	3,83	5,33			17,9	16,1
	10	4,19	5,89			17,7	—
	20	4,59	6,24	24624	4462	17,1	—
	30	5,01	6,61			16,3	—
	40	5,40	6,97			16,2	20,2
KBr	0	4,43	5,23			9,5	21,8
	10,5	5,17	5,58			5,9	—
	20	5,46	6,03			7,3	—
	30	5,93	6,48	32623	5147	6,9	—
	40	6,39	6,90			6,6	—
	50	6,82	7,30			6,3	—
	60	7,22	7,70			6,3	30,0
K_2SO_4	10	0,42	1,29	75294	6423	25,4	13,1
	10	0,53	1,36			23,5	13,6
$K_2Cr_2O_7$	0	0,16	2,76	209885	16700	28,4	9,6
	10	0,28	3,40			27,5	10,2
$KBrO_3$	12,1	0,33	1,36	45168	9970	35,1	10,7
	32,1	0,61	2,04			34,1	11,4
KJO_3	13,6	0,31	0,86	52837	6705	28,4	12,7
	35,5	0,58	1,16			23,6	14,6

этой же таблице даны численные значения B и Δu, а также значения итического радиуса кристаллического зародыша — r_k, найденные из соношения (7).

Согласно данным таблицы, поверхностное натяжение на границе зарадыш/раствор понижается с ростом температуры, что и следовало ожидать. ст поверхностного натяжения с повышением температуры (от 10 до 20°С) мечается только для KBr. Рост σ с температурой есть результат невльшого различия в c и c_0, обусловленного особенностями растворимоі KBr. Близость значений c и c_0 должна, согласно (14), в сильной ре отразиться на численной величине σ. Из соотношения величин, одящих в выражение (14), видно, что численное значение σ в основм определяется величиной логарифма пересыщения — $\ln \frac{c}{c_0}$ и мало засит от энергии активации — Δu. Так, например, если при вычислении верхностного натяжения на границе кристаллический зародыш/раствор я KBr при $t = 10°$ С принять значение $\Delta u = 0$ или вдвое больше, чем , которое указано в таблице, и подсчитать при этих условиях σ по авнению (14), то оно будет больше или меньше величины σ, приденной в таблице, на 0,3 эрг/см² ($t = 10°$ С). Тем самым, полученное зличие в численных значениях σ не превышает 5%. Величина B в соношении (14) зависит от равновесной формы зародыша, и ее значение дет изменяться при переходе от одной равновесной формы зародыша другой. Например, если считать, что равновесной формой зародыша ляется куб, то для него значение B можно найти следующим путем.

Кристаллический зародыш, имеющий форму куба, возникает внутри юктуативного уплотнения, для которого предполагается сферическая рма радиуса r_k. Поверхность S куба, вписанного в сферу радиуса r_k, дет:

$$S = 8r_k^2, \tag{15}$$

е r_k определяется из соотношения (7).

Подставляя значение r_k в (15), найдем:

$$S = \frac{32\sigma^2 \left(\frac{M}{\rho}\right)^2}{R^2T^2\left(\ln \frac{c}{c_2}\right)^2}, \tag{16}$$

работа образования кубического зародыша по (6) будет:

$$A = \frac{32}{3} \frac{\sigma^3}{R^2} \left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \frac{1}{T^2\left(\ln \frac{c}{c_0}\right)^2}. \tag{17}$$

едовательно, B согласно (5) определится выражением:

$$B = \frac{32}{3} \frac{N}{R^3} \left(\frac{M}{\rho}\right)^2. \tag{18}$$

Вычисляя по (18) значение B для кубического зародыша и подставя его в (14), найдем, что численная величина σ увеличится не более м на 15%, по сравнению с теми значениями, которые указаны в блице для зародышей KCl и KBr. Поэтому для ориентировочных счетов мы пользовались значением B для сферического зародыша. рименение другого значения K, например $K_1 = 10^{23}$, не может вызвать еньшение значений σ, указанных в таблице, больше чем на 10%.

Порядок величины поверхностного натяжения — σ на границе криаллический зародыш/раствор можно грубо оценить, уменьшив поверхстное натяжение на границе расплав соли/пар в отношении теплот

испарения и растворения. Поверхностное натяжение — σ расплавов, теплоты испарения и теплоты растворения для KCl и KBr имеют следующие значения [15, 16]:

$$\sigma_{KCl} = 98,4 \text{ эрг/см}^2 \text{ (при } t^\circ \text{ пл); } \Delta H^{KCl}_{исп} = 38,84 \text{ ккал/г-мол } (t^\circ = 1690^\circ \text{C})$$

$$\Delta H^{KCl}_{раств} = 4,462 \text{ ккал/г-мол;}$$

$$\sigma_{KBr} = 83,5 \text{ эрг/см}^2 \text{ (при } t^\circ \text{ пл); } \Delta H^{KBr}_{исп} = 37,06 \text{ ккал/г-мол } (t^\circ = 1656^\circ \text{C})$$

$$\Delta H^{KBr}_{раств} = 5,147 \text{ ккал/г-мол.}$$

По этим данным находим поверхностное натяжение кристалл/раствор для KCl и KBr:

$$\sigma_{KCl/раствор} = 11,29 \text{ эрг/см}^2 \text{ и } \sigma_{KBr/раствор} = 11,57 \text{ эрг/см}^2.$$

Сравнивая эти значения поверхностного натяжения на границе кристалл/раствор с теми, которые вычислены для этих солей по (14), видим, что порядок величин σ, полученный разными путями, совпадает. Однако такое совпадение еще не является доказательством того, что найденные значения поверхностного натяжения кристаллический зародыш/раствор более или менее близки к истинным.

В самом деле, как известно, поверхностное натяжение на границе кристалл/жидкость — $\sigma_{кр./ж.}$ связано с поверхностным натяжением на границе кристалл/газ $\sigma_{кр./г.}$ соотношением

$$\sigma_{кр./ж.} = \sigma_{кр./г.} - \sigma_{ж./г.} \cdot \cos\theta. \quad (19)$$

Для водного раствора KCl с абсолютным пересыщением в 1,3 г-мол/кг поверхностное натяжение на границе раствор/газ при 20° С приблизительно равно 78 эрг/см², а краевой угол натекания не превышает 26°. Теоретическое значение $\sigma_{кр./г.} = 121$ эрг/см² [17]. Подставляя эти значения в уравнение (19), находим $\sigma_{кр./ж.} = 51$ эрг/см².

Некоторые авторы [5] считают возможным вычислять величину поверхностного натяжения σ на границе кристаллический зародыш/раствор следующим путем. По известной теплоте растворения вещества вычисляют энергию, приходящуюся на одну его молекулу. Полагая, что зародышем кристалла является элементарная ячейка, находят, исходя из межплоскостного расстояния, ее поверхность. Численная величина поверхностного натяжения зародыш/раствор определяется как частное от деления энергии, приходящейся на одну молекулу, на поверхность элементарной ячейки. Однако такой расчет не может быть верным, так как само понятие поверхностного натяжения не применимо к элементарной ячейке, где число молекул не может быть большим.

Согласно таблице, радиус сферического зародыша KCl $r_k = 16,1$ Å ($t = 0°$ С). Хлористый калий кристаллизуется в форме куба. Ребро куба — a_1, вписанного в сферу радиуса r_k, равно: $a_1 = \frac{2\sqrt{3}}{3} r_k$. Подставляя значение r_k, найдем $a_1 = 18,5$ Å. Элементарную ячейку KCl можно представить в виде куба с межплоскостным расстоянием $d = 3,14$ Å и ребром $a = 6,28$ Å. Согласно этим данным, на ребре куба кристаллического зародыша с ребром $a_1 = 18,5$ Å будет находиться 3 иона калия и 3 иона хлора, т. е. всего 6 ионов. Следовательно, общее число ионов, содержащихся в таком кристаллическом зародыше, равно 216, из которых 152 находятся на его поверхности. Аналогичный расчет для $K_2Cr_2O_7$, кристаллизующегося в триклинной системе с параметрами элементарной ячейки $a = 7,5$ Å, $b = 7,38$ Å, $c = 13,4$ Å, показывает, что в зародыше кристалла будет находиться не более 14 молекул, из которых 13 нахо-

ятся на поверхности зародыша. Применение к таким малым зародышам акроскопического понятия поверхностного натяжения вызывает сомнение.

Определение поверхностного натяжения из теплот растворения мелких крупных частиц соли приводит к значениям поверхностного натяжения а границе кристалл/раствор порядка ста или нескольких сот эргов на м². К таким же порядкам величин приводят и другие методы измереий [1]. Все это показывает недостаточную надежность уравнения Фольмера для таких вычислений.

Вопрос о пригодности уравнения (13) для количественной характеритики процесса образования кристаллических зародышей в пересыщенных растворах с предельным пересыщением возможно полностью решить олько при непосредственном измерении как величин поверхностного атяжения на границе кристалл/раствор, так и размеров тех кристалликов, которые могут вызвать их кристаллизацию.

ВЫВОДЫ

1. Полученные в настоящем исследовании опытные данные о величинах предельного пересыщения водных растворов KNO_3, KCl, KBr, K_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$ и KJO_3 использованы для расчета поверхностного натяжения σ на границе кристаллического зародыша с раствором по уравнениям теории возникновения новой фазы Фольмера.

2. Полученные величины σ имеют заниженные значения и плохо огласуются с имеющимися в литературе опытными данными.

3. Вызывает сомнение возможность применения понятия поверхностой энергии к столь малым объектам, как зародыши кристаллизации.

4. Достигнутые в настоящем исследовании высокие пересыщения озволяют экспериментально подтвердить соображения о недостаточной еоретической обоснованности указанной теории возникновения новой азы.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва
Ждановский металлургический
институт

Поступила
12. IX. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Кузнецов, Поверхностная энергия твердых тел, Техтеоретиздат, М., 1954.
2. Ф. К. Горский, ЖЭТФ, 18, 45, 1948.
3. В. И. Данилов, ЖЭТФ, 19, 235, 1949.
4. В. И. Данилов и Ю. А. Криштал, ЖЭТФ, 19, 304, 1949; В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, ЖЭТФ, 19, 313, 1949.
5. С. Брансом, В. Данниг, Б. Миллард, Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Пер. об., 1, ИИЛ, М., 1950.
6. W. Gibbs, Coll. Works, L., 1928, стр. 322.
7. M. Volmer u. A. Weber, Zs. phys. Chem., 119, 227, 1926.
8. J Stranski u. R. Kaischew, Zs. phys. Chem., 26, 317, 1934.
9. R Becker u. W. Döring, Ann. Physik, 24, 719, 1935.
10. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 236.
11. J. Stranski, в книге M. Volmer, «Kinetik der Phasenbildung, Leipzig, 1939, стр. 162.
12. С. В. Горбачев, Исследования явлений возникновения новой фазы. Диссертация, М., 1941.
13. A. Krause u. K. Kapitanzik, Kolloid. Zs., 57, 50, 1931.
14. С. В. Горбачев и А. В. Шлыков, Журн. физ. химии, 29, 1399, 1955.
15. Справочник химика, т. 1, 881, Госхимиздат, 1951.
16. Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949. стр. 517—519.
17. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Техтеоретиздат, М., 1954, стр. 198.
18. Г. Бакли, Рост кристаллов, ИИЛ, М., 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ С ИЗМЕНЕНИЕ ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ. I.

Л. С. Палатник и А. И. Ландау

С целью дальнейшего внедрения в физико-химический анализ топс логических идей Н. С. Курнакова [1] представляет интерес строго аналитическое доказательство и обобщение на случай термодинамически систем со сколь угодно большим числом компонентов закона о сопри касающихся пространствах состояний [2] (стр. 568): «если в диаграмм тройной системы два пространства (объема) состояний разделены дру от друга поверхностью, то отвечающие им состояния отличаются дру от друга на одну фазу»*.

В связи с указанной проблемой возникает более общая задача аналитического исследования $K-L$ процессов. $K-L$ процессом мы назовем переход K-вариантной термодинамической системы в L-вариантную. Обе системы представляют собой одну и ту же термодинамическую систему с одним и тем же массовым составом, но лишь участвующую сперва в K-вариантном, а затем в L-вариантном процессе.

Рассмотрение $K-L$ процессов будет относиться к случаям, когда K и $L \geq 1$.

Пусть в K-вариантной системе участвуют: $n-K-a+1=q$ чистых компонентов**, a — твердых растворов (или химических соединений) и жидкая фаза. Пусть K-вариантная система перешла в L-вариантную со следующим составом: $n-L-b+1=p$ чистых компонентов, b — твердых растворов и жидкая фаза. Условимся записывать схематически состав K-вариантной системы следующим образом: $1_{ж.ф}+q_{ч.к}+a_{тв.р}$. Аналогично, состав L-вариантной системы запишется так: $1_{ж.ф}+p_{ч.к}+$ $+b_{тв.р}$. Тогда $K-L$ переход можно записать следующим образом:

$$1_{ж.ф}+q_{ч.к}+a_{тв.р}\rightarrow 1_{ж.ф}+p_{ч.к}+b_{тв.р}.$$

В настоящей статье мы рассмотрим случай (легко допускающий дальнейшее обобщение), когда часть твердых растворов и чистых компонентов или только исчезла, или только возникла при $K-L$ переходе. Мы оставляем пока в стороне наиболее общий возможный случай, когда при $K-L$ переходе часть чистых компонентов и часть твердых растворов исчезает, а часть их возникает заново. Он должен явиться предметом специального исследования.

Обозначим: α — наибольшее из чисел q и p, β — наименьшее из этих чисел; τ — наибольшее из чисел a и b, γ — наименьшее из чисел a и b. Легко видеть, что $\alpha-\beta=|q-p|$, т. е. равно числу возникших (при $q<p$) или исчезнувших (при $q>p$) чистых компонентов, а $\tau-\gamma=$ $=|a-b|$, т. е. равно числу возникших (при $a<b$) или исчезнувших (при $a>b$) твердых растворов.

* В данном случае вернее было бы говорить не о законе, а о правиле, так как вышеупомянутый закон допускает исключения (см. [2]).

** Здесь и ниже под термином «чистый компонент» подразумевается фаза, которая состоит из одного чистого компонента.

Помимо этого, примем следующие обозначения: M — масса всей системы; M_i, X_i — масса и концентрация i-го компонента во всей систе-е, m_j — масса j-й фазы; m_{ij}, x_{ij}, μ_{ij} — масса, концентрация и химиче-кий потенциал i-го компонента в j-й фазе; P и T — давление и темпе-атура системы; $\ldots \not\subset \{\ldots\}$ — означает, что данная величина не ринадлежит к набору величин, указанных в фигурных скобках; вели-ины, обозначенные одним штрихом, относятся к K-вариантной системе. вумя штрихами — к L-вариантной.

Фазы K-вариантной системы нумеруются следующим образом: $S_1, S_2, \ldots, S_q$ — чистые компоненты; $1, 2, \ldots, a$ — твердые растворы; ж — жидкая фаза. Соответственно для L-вариантной системы: $S_1, S_2, \ldots, S_p$ — чистые компоненты; $1, 2, \ldots, b$ — твердые растворы; ж — жидкая фаза. Отсюда индексация масс фаз K-вариантной системы: $m'_{S_1}, m'_{S_2}, \ldots, m'_{S_q}, m'_1, m'_2, \ldots, m'_a, m'_ж$ и масс фаз L-вариантной системы: $m''_{S_1}, m''_{S_2}, \ldots, m''_{S_p}, m''_1, m''_2, \ldots, m''_b, m''_ж$. Нумерация компонентов производится в K- и L-вариантной системе всегда следующим образом: первыми нумеруются компоненты, выпадающие в чистом виде как в K-, так и в L-вариантной системе, причем так, чтобы номер компонента отвечал номеру соответствующей фазы (i-й компонент — S_i-я фаза); затем таким же образом нумеруются компоненты, выпавшие в чистом виде только в одной из этих систем (K- или L-вариантной); после этого в произвольном порядке нумеруются остальные компоненты.

ВЫВОД ОСНОВНОЙ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ

Используя обобщенный метод «центра тяжести» [3,4], мы можем выразить массы K-вариантной системы следующим образом:

$$m'_j = \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} M; \quad j = 1, 2, \ldots, a; \tag{1}$$

$$m'_{S_i} = \left(X_i - \sum_{j=1}^{a} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x'_{ij} - \frac{\Delta'_ж}{\Delta'_L} x'_{iж} \right) M, \tag{2}$$

$$i = 1, 2, \ldots, q$$

$$m'_ж = \frac{\Delta'_ж}{\Delta'_L} M, \tag{3}$$

где

$$\Delta'_L = \begin{vmatrix} x'_{n'_1 1} \ldots & x'_{n'_1 a} & x'_{n'_1 ж} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ x'_{n'_{a+1} 1} \ldots & x'_{n'_{a+1} a} & x'_{n'_{a+1} ж} \end{vmatrix} \neq 0, \tag{4}$$

$$\Delta'_j = \begin{vmatrix} x'_{n'_1 1} \ldots x'_{n'_1, j-1} & X_{n'_1} & x'_{n'_1, j+1} \ldots & x'_{n'_1 a} & x'_{n'_1 ж} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x'_{n'_{a+1} 1} \ldots x'_{n'_{a+1}, j-1} & X_{n'_{a+1}} & x'_{n'_{a+1}, j+1} \ldots & x'_{n'_{a+1} a} & x'_{n'_{a+1} ж} \end{vmatrix} \tag{5}$$

$$\Delta'_ж = \begin{vmatrix} x'_{n'_1 1} \ldots & x'_{n'_1 a} & X_{n'_1} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ x'_{n'_{a+1} 1} \ldots & x'_{n'_{a+1} a} & X_{n'_{a+1}} \end{vmatrix} \tag{6}$$

при всех

$$\eta_i' > q \quad (i = 1, 2, \ldots, a+1).$$

Соответственно для L-вариантной системы:

$$m_j'' = \frac{\Delta_j''}{\Delta_L''} M; \; j = 1, 2, \ldots, b, \tag{7}$$

$$m_{S_i}'' = \left(X_i - \sum_{j=1}^{b} \frac{\Delta_j''}{\Delta_L''} x_{ij}' - \frac{\Delta_ж''}{\Delta_L''} x_{iж}' \right) M; \quad i = 1, 2, \ldots, p \tag{8}$$

и

$$m_ж'' = \frac{\Delta_ж''}{\Delta_L''} M, \tag{9}$$

где

$$\Delta_L'' = \begin{vmatrix} x_{\eta_1''1}'' \ldots & x_{\eta_1''b}'' & x_{\eta_1''ж}'' \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{\eta_{b+1}''1}'' \ldots & x_{\eta_{b+1}''b}'' & x_{\eta_{b+1}''ж}'' \end{vmatrix} \neq 0, \tag{10}$$

$$\Delta_j'' = \begin{vmatrix} x_{\eta_1''1}'' \ldots & x_{\eta_1'', j-1}'' & X_{\eta_1''} & x_{\eta_1'', j+1}'' \ldots & x_{\eta_1''b}'' & x_{\eta_1''ж}'' \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{\eta_{b+1}''1}'' \ldots & x_{\eta_{b+1}'', j-1}'' & X_{\eta_{b+1}''} & x_{\eta_{b+1}'', j+1}'' \ldots & x_{\eta_{b+1}''b}'' & x_{\eta_{b+1}''ж}'' \end{vmatrix}, \tag{11}$$

$$\Delta_ж'' = \begin{vmatrix} x_{\eta_1''1}'' \ldots & x_{\eta_1''b}'' & X_{\eta_1''} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{\eta_{b+1}''1}'' \ldots & x_{\eta_{b+1}''b}'' & X_{\eta_{b+1}''} \end{vmatrix} \tag{12}$$

при всех

$$\eta_i'' > p \quad (i = 1, 2, \ldots, b+1).$$

В момент $K - L$ перехода имеем, согласно условию непрерывности физико-химических превращений [1]:

$$m_{S_i}' = m_{S_i}''; \; i = 1, 2, \ldots, \beta, \tag{13}$$

$$\overline{\overline{m}}_{S_i} = 0; \qquad i = \beta + 1, \ldots, \alpha, \tag{14}$$

где знак две черточки означает один штрих при $q > p$ или два штриха при $q < p$. Далее. в момент $K - L$ перехода мы имеем

$$m_j' = m_j''; \; j = 1, 2, \ldots, \gamma, \tag{15}$$

$$\overline{m}_j = 0; \quad j = \gamma + 1, \ldots, \tau, \tag{16}$$

$$m_ж' = m_ж'', \tag{17}$$

где знак одна черта означает один штрих при $a > b$ или два штриха при $a < b$. Подставляя в выражения (13) — (17) формулы (1) — (12), получим

$$\frac{\Delta_j'}{\Delta_L'} = \frac{\Delta_j''}{\Delta_L''}; \; j = 1, 2, \ldots, \gamma, \tag{18}$$

$$\frac{\overline{\Delta}_j}{\overline{\Delta}_L} = 0; \quad j = \gamma + 1, \ldots, \tau, \tag{19}$$

$$\frac{\Delta'_{ж}}{\Delta'_L} = \frac{\Delta''_{ж}}{\Delta''_L}; \tag{20}$$

$$X_i - \sum_{j=1}^{a} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x'_{ij} - \frac{\Delta'_{ж}}{\Delta'_L} x'_{iж} = X_i - \sum_{j=1}^{b} \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} x''_{ij} - \frac{\Delta''_{ж}}{\Delta''_L} x''_{iж}, \tag{21}$$

$$i = 1, 2, \ldots, \beta,$$

$$X_i - \sum_{j=1}^{\sigma} \frac{\overline{\overline{\Delta}}_j}{\overline{\overline{\Delta}}_L} \overline{\overline{x}}_{ij} - \frac{\overline{\overline{\Delta}}_{ж}}{\overline{\overline{\Delta}}_L} \overline{\overline{x}}_{iж} = 0, \tag{22}$$

$$i = \beta + 1, \ldots, \alpha,$$

где

$$\sigma = \begin{cases} a \text{ при } q > p, \\ b \text{ при } q < p. \end{cases} \tag{23}$$

Кроме того, в момент $K - L$ перехода:

$$x'_{ij} = x''_{ij} = x_{ij}; \quad i = 1, 2, \ldots, n; \quad j = 1, 2, \ldots, \gamma; \tag{24}$$

$$x'_{iж} = x''_{iж} = x_{iж}; \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{25}$$

Условия (24), (25) необходимо учитывать при чтении дальнейшего текста.

Составим теперь полные системы термодинамических уравнений [5] для K- и L-вариантных систем в момент $K - L$ перехода. Для K-вариантной системы мы получим

$$\left.\begin{array}{l} \mu_{1S_1} = \mu'_{11} = \mu'_{12} = \ldots = \mu'_{1a} = \mu'_{1ж}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_{qS_q} = \mu'_{q1} = \mu'_{q2} = \ldots = \mu'_{qa} = \mu'_{qж}, \\ \qquad \mu'_{q+1,1} = \mu'_{q+1,2} = \ldots = \mu'_{q+1,a} = \mu'_{q+1,ж}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \qquad \mu'_{n1} = \mu'_{n2} = \ldots = \mu'_{na} = \mu'_{nж}; \end{array}\right\} \tag{26}$$

$$X_\eta = \sum_{j=1}^{a} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x'_{\eta j} + \frac{\Delta'_{ж}}{\Delta'_L} x'_{\eta ж} \tag{27}$$

при

$$\eta > q; \quad \eta \notin \{\eta'_1, \eta'_2, \ldots, \eta'_{a+1}\},$$

$$x'_{1j} + x'_{2j} + \ldots + x'_{nj} = 1, \tag{28}$$

$$j = 1, 2, \ldots, a, ж.$$

Для L-вариантной системы:

$$\left.\begin{array}{l} \mu_{1s_1} = \mu''_{11} = \mu''_{12} = \ldots = \mu''_{1b} = \mu''_{1ж}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_{ps_p} = \mu''_{p1} = \mu''_{p2} = \ldots = \mu''_{pb} = \mu''_{pж}, \\ \quad \mu''_{p+1,1} = \mu''_{p+1,2} = \ldots = \mu''_{p+1,b} = \mu''_{p+1,ж}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \quad \mu''_{n1} = \mu''_{n2} = \ldots = \mu''_{nb} = \mu''_{nж}; \end{array}\right\} \tag{29}$$

$$X_\eta = \sum_{j=1}^{b} \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} x''_{\eta j} + \frac{\Delta''_ж}{\Delta''_L} x''_{\eta ж} \tag{30}$$

при

$$\eta > p;\ \eta \notin \{\eta''_1, \eta''_2, \ldots, \eta''_{b+1}\};$$

$$x''_{1j} + x''_{2j} + \ldots + x''_{nj} = 1, \tag{31}$$

$$j = 1, 2, \ldots, b, ж.$$

В формулах (26) и (29) каждое

$$\mu'_{ij} = \mu'_{ij}(P, T, x'_{1j}, \ldots, x'_{n-1,j})$$

и каждое

$$\mu''_{ij} = \mu''_{ij}(P, T, x''_{1j}, \ldots, x''_{n-1,j}).$$

Выясним теперь, какие из соотношений (18) — (22), (27) и (30) не зависимы между собой. Заметим прежде всего, что (21) может быть непосредственно получено из соотношений (18) — (20) на основании равенств (24) и (25). Покажем теперь, что (18) — (20) также могут быть выведены из уравнений (22), (27) и (30) на основании (24) и (25).

Запишем (19) на основании (4) — (6), (10) — (12) и (24), (25) следующим образом:

$$\frac{1}{\bar{\Delta}_L}\begin{vmatrix} x_{\bar{\eta}_1 1} & \ldots & \bar{x}_{\bar{\eta}_1, j-1} & \ldots & X_{\bar{\eta}_1} & \ldots & \bar{x}_{\bar{\eta}_1, j+1} & \ldots & \bar{x}_{\bar{\eta}_1 \tau} & \ldots & x_{\bar{\eta}_1 ж} \\ \ldots & & & & & & & & & & \ldots \\ x_{\bar{\eta}_{\tau+1} 1} & \ldots & \bar{x}_{\bar{\eta}_{\tau+1}, j-1} & & X_{\bar{\eta}_{\tau+1}} & & \bar{x}_{\bar{\eta}_{\tau+1}, j+1} & \ldots & \bar{x}_{\bar{\eta}_{\tau+1} \tau} & \ldots & x_{\bar{\eta}_{\tau+1} ж} \end{vmatrix} = 0 \tag{32}$$

При помощи (22) и (27) или (30) мы можем записать в момент перехода, учитывая (24), (25),

$$X_\nu = \sum_{l=1}^{\gamma} \frac{\tilde{\Delta}_l}{\tilde{\Delta}_L} x_{\nu l} + \frac{\tilde{\Delta}_ж}{\tilde{\Delta}_L} x_{\nu ж},\ \rho < \nu \leqslant n, \tag{33}$$

где знак $\sim$ обозначает один штрих, если $a < b$, или два штриха, если

$> b$. Подставим (33) в (32), тогда получим

$$\frac{1}{\tilde{\Delta}_L}\sum_{l=1}^{\gamma}\frac{\tilde{\Delta}_l}{\tilde{\Delta}_L}\begin{vmatrix} x_{\tilde{\tau}_1 1} & \ldots & \bar{x}_{\tilde{\tau}_1, j-1} & x_{\tilde{\tau}_1 l} & \bar{x}_{\tilde{\tau}_1, j+1} & \ldots & \bar{x}_{\tilde{\tau}_1 \tau} & \ldots & x_{\tilde{\tau}_1 ж} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{\tilde{\tau}_{\gamma+1} 1} & \ldots & \bar{x}_{\tilde{\tau}_{\gamma+1}, j-1} & x_{\tilde{\tau}_{\gamma+1} l} & \bar{x}_{\tilde{\tau}_{\gamma+1}, j+1} & \ldots & \bar{x}_{\tilde{\tau}_{\gamma+1} \tau} & & x_{\tilde{\tau}_{\gamma+1} ж} \end{vmatrix} +$$

$$+\frac{1}{\tilde{\Delta}_L}\frac{\tilde{\Delta}_ж}{\tilde{\Delta}_L}\begin{vmatrix} x_{\tilde{\tau}_1 1} & \ldots & \bar{x}_{\tilde{\tau}_1, j-1} & x_{\tilde{\tau}_1 ж} & \bar{x}_{\tilde{\tau}_1, j+1} & \ldots & \bar{x}_{\tilde{\tau}_1 \tau} & x_{\tilde{\tau}_1 ж} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{\tilde{\tau}_{\gamma+1} 1} & \ldots & \bar{x}_{\tilde{\tau}_{\gamma+1}, j-1} & x_{\tilde{\tau}_{\gamma+1} ж} & \bar{x}_{\tilde{\tau}_{\gamma+1}, j+1} & \ldots & \bar{x}_{\tilde{\tau}_{\gamma+1} \tau} & x_{\tilde{\tau}_{\gamma+1} ж} \end{vmatrix} \equiv 0. \tag{34}$$

Выражение (34) тождественно равно нулю, ибо во всех выписанных в нем детерминантах встречается по два одинаковых столбца.

Аналогичным образом показывается, что и выражения (18) и (20) могут быть получены при помощи соотношений (22) и (27) или (30) при выполнении условий (24), (25). Сами соотношения (22), (27) и (30) также не независимы между собой. Действительно, легко видеть, что все приведенные выше детерминантные соотношения могут быть получены на основании уравнений (33). Часть этих уравнений представляют собой тождества (при $\nu = \tilde{\tau}_1, \tilde{\tau}_2, \ldots, \tilde{\tau}_{\gamma+1}$). Нетождественными являются следующие уравнения:

$$X_\nu = \sum_{j=1}^{\gamma}\frac{\tilde{\Delta}_j}{\tilde{\Delta}_L}x_{\nu j} + \frac{\tilde{\Delta}_ж}{\tilde{\Delta}_L}x_{\nu ж},$$

$$\beta < \nu \leqslant n;\ \nu \notin \{\tilde{\tau}_1, \tilde{\tau}_2, \ldots, \tilde{\tau}_{\gamma+1}\}. \tag{35}$$

Кроме того, в момент перехода выполняются, очевидно, соотношения

$$x_{1j} + x_{2j} + \ldots + x_{nj} = 1;\ j = 1, 2, \ldots, \gamma, ж. \tag{36}$$

$$\bar{x}_{1j} + \bar{x}_{2j} + \ldots + \bar{x}_{nj} = 1;\ j = \gamma + 1, \ldots, \tau. \tag{37}$$

Наконец, из условия того, что рассматриваемая нами термодинамическая система равновесна, следует, что в момент $K - L$ перехода:

$$\mu'_{ij}(P, T, x_{1j}, \ldots x_{n-1, j}) \equiv \mu^{\circ}_{ij}(P, T, x_{1j}, \ldots, x_{n-1, j}),$$

$$i = 1, 2, \ldots, n;\ j = 1, 2, \ldots, \gamma, ж.$$

Отсюда можно следующим образом объединить соотношения между химическими потенциалами (26) и (29):

$$\left.\begin{array}{llllllll} \mu_{1s_1} = \mu_{11} = \mu_{12} & = \ldots = \mu_{1\gamma} & = \bar{\mu}_{1, \gamma+1} & = \ldots = \bar{\mu}_{1\tau} & = \mu_{1ж}, \\ \mu_{2s_2} = \mu_{21} = \mu_{22} & = \ldots = \mu_{2\gamma} & = \bar{\mu}_{2, \gamma+1} & = \ldots = \bar{\mu}_{2\tau} & = \mu_{2ж}, \\ \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \mu_{\alpha s_\alpha} = \mu_{\alpha 1} = \mu_{\alpha 2} & = \ldots = \mu_{\alpha \gamma} & = \bar{\mu}_{\alpha, \gamma+1} & = \ldots = \bar{\mu}_{\alpha\tau} & = \mu_{\alpha ж}, \\ \mu_{\alpha+1, 1} = \mu_{\alpha+1, 2} & = \ldots = \mu_{\alpha+1, \gamma} & = \bar{\mu}_{\alpha+1, \gamma+1} & = \ldots = \bar{\mu}_{\alpha+1, \tau} & = \mu_{\alpha+1, ж}, \\ \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot & \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \mu_{n1} = \mu_{n2} & = \ldots = \mu_{n\gamma} & = \bar{\mu}_{n, \gamma+1} & = \ldots = \bar{\mu}_{n\tau} & = \mu_{nж}. \end{array}\right\} \tag{38}$$

Итак, мы получили не зависимые между собой соотношения (35)—(38), которые должны выполняться в момент $K - L$ перехода. Система уравнений (35)—(38) является определяющей системой уравнений $K - L$ перехода и позволяет сделать ряд выводов о характере $K - L$ перехода и условиях, при которых такой переход становится возможным.

ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ $K - L$ ПЕРЕХОДОВ

Сделаем подсчет числа неизвестных и числа уравнений в системе (35)—(38). Проведем рассмотрение сперва для того случая, когда величины X_i полагаются заданными заранее. В этом случае неизвестными оказываются P, T, все x_{ij} ($i = 1, 2, \ldots, n$; $j = 1, 2, \ldots, \gamma$, ж) и все $\overline{x}_{ij}$ ($i = 1, 2, \ldots, n$; $j = \gamma + 1, \ldots, \tau$) — итого $2 + (\tau + 1) n$ неизвестных. Подсчитаем теперь число уравнений. Соотношения (35) дают нам $n - \beta - \gamma - 1$ уравнений, (36) и (37) — вместе дают $\tau + 1$ уравнений. Соотношения (38) дают нам $\tau n + \alpha$ уравнений. Итого $\tau n + n + \alpha - \beta + \tau - \gamma$ уравнений. Разность y между числом неизвестных и числом уравнений равна

$$y = 2 - (\alpha - \beta) - (\tau - \gamma) \geqslant 0. \tag{39}$$

Это же можно записать так:

$$2 - |q - p| - |a - b| \geqslant 0. \tag{40}$$

Отсюда следует, что при произвольно выбранном массовом составе термодинамической системы число возникших или исчезнувших чистых однокомпонентных фаз плюс число возникших или исчезнувших твердых растворов не превышает двух, когда P и $T \neq \mathrm{const}$. Если сумма этих чисел равна двум, то по формулам (35)—(38) при заданных величинах X_i мы можем определить P, T и все концентрации термодинамической системы в момент $K - L$ перехода. Если же сумма этих чисел равна единице, т. е. возник (исчез) один твердый раствор или один чистый компонент, то этот случай может быть сведен к тому, когда наряду с массовым составом системы произвольно задано и фиксировано P (или T), а T (или P) $\neq \mathrm{const}$. Повторив предыдущие рассуждения, мы получим для этого случая условие:

$$1 - |q - p| - |a - b| \geqslant 0, \tag{41}$$

а по формулам (35)—(38) найдем при заданных P (или T) и всех X_i величину T (или P) и всех концентраций системы в момент $K - L$ перехода. Наконец, при P, T и всех $X_i = \mathrm{const}$ мы получим условие: $|q - p| + |a - b| = 0$, или, что то же, $|q - p| = 0$ и $|a - b| = 0$, что, как и следовало заранее ожидать, лишний раз подтверждает невозможность каких-либо процессов в полностью замкнутой и равновесной системе.

Неравенства (40) и (41) представляют собой своего рода «правила отбора» для $K - L$ переходов и позволяют судить о возможном изменении количества чистых компонентов и твердых растворов в термодинамической системе.

«Правила отбора» могут быть обобщены на случай, когда все величины X_i или часть из них изменяются произвольно (не заданы). Произвольное изменение какой-либо величины X_i означает, что мы изменяем абсолютную массу M_i данного i-го компонента в термодинамической системе, не меняя абсолютных масс других компонентов. Очевидно, что при этом концентрации всех остальных компонентов умножаются на некоторый множитель A:

$$A \approx \frac{1}{1 + \Delta X_i}. \tag{42}$$

...о же самое имеет место при произвольном изменении некоторого числа величин:

$$X_{u_1}, \; X_{u_2}, \ldots, \; X_{u_\varkappa},$$

где

$$1 \leqslant \varkappa \leqslant n-1.$$

В этом случае множитель A, на который умножаются остальные концентрации *, имеет вид:

$$A \approx \frac{1}{1+\sum\limits_{i=1}^{\varkappa} \Delta X_{u_i}}. \tag{43}$$

Обратим теперь внимание на то, что умножение величин $X_{\beta+1}, \ldots, X_n$ на одну и ту же величину никак не влияет на уравнения (35) ввиду их линейности. Этот факт имеет большое значение для всех последующих выводов. Отсюда мы получаем прежде всего тот результат, что произвольное изменение всех величин $X_1, \ldots, X_\beta$ или части из них никак не сказывается на условиях и течении $K-L$ процесса [в частности, на концентрациях фаз в момент $K-L$ перехода, а также на выполнении неравенств (45) — (47) — см. ниже]. Изменение величин $X_1, \ldots, X_\beta$ сказывается только на изменении абсолютных масс чистых компонентов, сохраняющихся при $K-L$ переходе (фазы с номерами: $S_1, S_2, \ldots, S_\beta$). Отсюда, в свою очередь, следует, что условия и течение $K-L$ процесса действительно не нарушаются только лишь при изменении величин $X_1, \ldots, X_\beta$ в определенном интервале значений — таком, чтобы абсолютные массы упомянутых чистых компонентов не обращались в нуль: в противном случае нарушается принятая нами при рассмотрении данного $K-L$ перехода нумерация компонентов, и система уравнений (35) — (38) терпит значительные изменения. Таким образом, на произвольное изменение величин $X_1, \ldots, X_\beta$ накладываются следующие условия:

$$\sum_{j=1}^{\gamma} \frac{\tilde{\Delta}_j}{\tilde{\Delta}_L} x_{wj} + \frac{\tilde{\Delta}_ж}{\tilde{\Delta}_L} x_{wж} < X_w < 1, \quad w = 1, 2, \ldots, \beta. \tag{44}$$

Выполнение условий (44) необходимо и достаточно для того, чтобы изменения величин $X_1, \ldots, X_\beta$ не отражались на течении $K-L$ процесса. В дальнейшем, говоря о произвольном изменении тех или иных величин X_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$, мы будем считать, что эти изменения не нарушают условий (44).

В отличие от величин $X_1, \ldots, X_\beta$, произвольное изменение величин $X_{\beta+1}, \ldots, X_n$ заметным образом влияет на течение $K-L$ процесса. Пусть начали произвольно изменяться d величин $(0 \leqslant d \leqslant n-\beta-\gamma-1)$ из числа величин X_ν, стоящих в левой части системы уравнений (35) $(\beta < \nu \leqslant n;\ \nu \not\subset \{\tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \ldots, \tilde{\gamma}_{\gamma-1}\})$. Тогда при P и $T \neq \mathrm{const}$ получим аналогичным предыдущему подсчетом числа неизвестных и числа уравнений, учитывая все сделанные выше общие замечания о произвольных изменениях величин X_i, условие:

$$d+2-|q-p|-|a-b| \geqslant 0. \tag{45}$$

* Т. е. концентрации компонентов, абсолютные массы которых в термодинамической системе остаются при этом неизменными. Эти концентрации мы будем по-прежнему называть фиксированными, или заданными, хотя, как видно, такое название теперь не совсем точно, так как остаются строго неизменными лишь соответствующие абсолютные массы.

При P (или T) = const, а T (или P) $\neq$ const:

$$d + 1 - |q - p| - |a - b| \geqslant 0. \quad (46$$

Наконец, при P и T = const:

$$d - |q - p| - |a - b| \geqslant 0; \quad (47$$

при

$$d = n - \beta - \gamma - 1$$

от системы (35) — (38) отпадают все уравнения (35) и правило (45 приобретает следующий вид

$$|q - p| + |a - b| \leqslant n - \beta - \gamma + 1 \quad (48$$

или, что то же,

$$n + 1 - \alpha - \tau \geqslant 0. \quad (49$$

Очевидно, последнее соотношение тем более имеет место, если, кром величин, стоящих в левой части (35), произвольно изменяются такж все величины X_k или часть из них, где $k = \tilde{\eta}_1, \tilde{\eta}_2, \ldots, \tilde{\eta}_{\gamma+1}$ *. Произ вольное изменение величин $X_1, \ldots, X_\beta$ или части из них, как было от мечено выше, вообще не нарушает условий (45) — (49).

Легко заметить, что правило (49) представляет собой известное нера венство Гиббса:

$$n + 2 - r \geqslant 0. \quad (50$$

Таким образом, мы получаем неравенство Гиббса (50) как частный слу чай неравенства (45).

Заметим в заключение, что правила (40), (41) и (45) — (49) распро страняются и на случай исчезновения или возникновения жидкой фазы так как последняя, как видно из всех вышенаписанных уравнений математически совершенно равноправна с твердыми растворами. Это за мечание необходимо учитывать при чтении дальнейшего текста.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Остановимся теперь несколько подробней на физическом смысле по лученных результатов. Смысл условий (45) — (47) заключается в том что при произвольном изменении указанных выше величин X_i они мо

---

* Выбирая различным образом величины $\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_{a+1}'$ и $\eta_1'', \eta_2'', \ldots$ $\ldots, \eta_{b+1}''$, мы можем составлять различные детерминанты Δ_L' и Δ_L''. Все выписан ные выше детерминантные соотношения и правила (40), (41) и (45) — (49) выполня ются, если хотя бы один из детерминантов Δ_L' и один из детерминантов Δ_L'' отличн от нуля, как это и предполагалось выше. Если все детерминанты Δ_L' и Δ_L'' отличн от нуля, то величины $X_{\beta+1}, \ldots, X_n$ в известном смысле «равноправны» между со бой, так как при всех Δ_L' и $\Delta_L'' \neq 0$ мы можем произвольно перенумеровывать компо ненты с номерами: $\beta + 1, \ldots, n$ при фиксированных значениях величин: η_1' $\eta_2', \ldots$ $, \ldots, \eta_{a+1}'$ и η_1'', $\eta_2'', \ldots; \eta_{b+1}''$. В этом случае d в «правилах отбора» (45) — (47) бу дет означать общее количество произвольно изменяющихся величин из числа вели чин $X_{\beta+1}, \ldots, X_n$. Если же часть детерминантов Δ_L' и Δ_L'' равна нулю, то мы уж не можем произвольно перенумеровывать компоненты $\beta + 1, \ldots, n$ при фиксиро ванных значениях величин $\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_{a+1}'$ и $\eta_1'', \eta_2'', \ldots, \eta_{b+1}''$ и должны отли чать величины X_ν, стоящие в левой части (35) $(\beta < \nu \leqslant n,\ \nu \not\subset \{\tilde{\eta}_1, \tilde{\eta}_2, \ldots, \tilde{\eta}_{\gamma+1}\})$ от величин X_k, входящих в детерминанты $\tilde{\Delta}j$ $(k = \tilde{\eta}_1, \tilde{\eta}_2, \ldots, \tilde{\eta}_{\gamma+1})$. Подробный ма тематический анализ последнего случая в связи с вопросом о произвольных измене ниях величин X_k $(k = \tilde{\eta}_1, \tilde{\eta}_2, \ldots, \tilde{\eta}_{\gamma+1})$ при фиксированных значениях других внеш них параметров в настоящей статье не приводится.

принимать некоторые определенные (частные — см. ниже) значения, и которых $K - L$ переход происходит таким образом, что сумма чи- $|q-p|$ и $|a-b|$ оказывается больше двух. Если же массовый со- в термодинамической системы (все X_i) задан заранее, то, очевидно, общем случае нет никакой уверенности в том, что величины X_i при- ли именно эти определенные (частные) значения. Поэтому при задан- м заранее массовом составе термодинамической системы сумма чисел $-p|$ и $|a-b|$ не превышает, вообще говоря, двух [правила (40) и (41)].

Поясним сказанное на примере плоской диаграммы равновесия тройной системы простой эвтектикой (рис. 1). Пусть мы заранее выбираем и фиксируем массовый тав нашей тройной системы [т. е. d из формулы (46) равно нулю]. Это значит, мы выбираем и фиксируем наугад фигуративную точку нашей термодинамиче- й системы в плоскости треугольника ABC. Как естно, если эта фигуративная точка попадет в ку E (рис. 1), то процесс охлаждения жидкой ы сменится сразу процессом третичной кристал- ации. Если же фигуративная точка попадет линии EE_1 EE_2, EE_3, или в точки E_1, E_2, E_3, процесс охлаждения жидкой фазы сменится сразу цессом вторичной кристаллизации. Если, нако- , фигуративная точка попадет на прямые AE, или CE, соединяющие вершины треугольника C с точкой E, то процесс первичной кристалли- ии сразу сменится процессом третичной кристал- ации. При всех остальных положениях фигура- ной точки (внутри полей AEE_2, AEE_1, BEE_1, E_3, CEE_3 и CEE_2) процесс охлаждения жидкой фа- сменяется сначала процессом первичной кристал- ации, затем вторичной и, наконец, третичной. всех рассмотренных вариантов кристаллизации ь последний находится в согласии с правилом , имеющим место в данном случае (при $d = 0$).

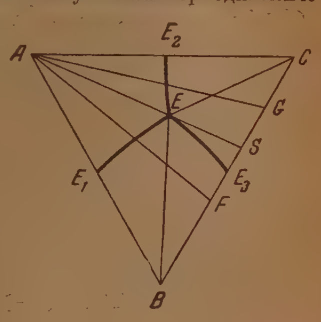


Рис. 1. Плоская диаграмма равновесия тройной системы с эвтектикой

Иными словами, правило (41) справедливо для случаев, когда фигуративная ка находится в наиболее общем положении. В данном примере (рис. 1) таким щим положением для фигуративной точки являются любые ее положения, кроме ий EE_1, EE_2, EE_3, AE, BE, CE и точек E, E_1, E_2, E_3. Указанные линии и ки соответствуют «частным» положениям фигуративной точки.

Пусть теперь произвольно изменяются (не заданы) концентрации компонента A е. $d = 1$). Задание и фиксирование концентраций остальных двух компонентов еделит на рис. 1 положение уже не точки, а некоторого луча, исходящего из шины A треугольника ABC. Фигуративная точка термодинамической системы, в ю очередь, свободно перемещается по этому лучу в процессе произвольного из- ения концентраций компонента A *. На рис. 1 показаны три возможных луча: AS и AF. Каждый такой луч обязательно пересечет, как видно из приведен- о рисунка, хоть одну из линий EE_1, EE_2, EE_3, BE или CE. Таким образом, попа- ие фигуративной точки на эти линии теперь обеспечено. Из этого следует, что положение фигуративной точки внутри областей AEE_2, AEE_1, BEE_1, BEE_3, CEE_3 EE_2 треугольника ABC, так и положение фигуративной точки на линиях EE_1, $_2$, EE_3, BE и CE относятся теперь к ее общим положениям. С другой роны, ясно, что точка E попрежнему относится к «частному» положе- фигуративной точки, так как луч AS, дающий попадание фигуративной точки очку E, — один из всех лучей, исходящих из вершины A. Все сказанное полно- о согласуется с правилом (46), применимым в случае произвольного изменения центраций компонента A (при $d = 1$), которое разрешает смену процесса охлаж- ия жидкой фазы процессом вторичной кристаллизации (пересечение лучом линий , EE_2, EE_3) или смену первичной кристаллизации третичной (пересечение лучом мых BE, CE), но запрещает смену процесса охлаждения жидкой фазы сразу про- ом третичной кристаллизации (частный случай луча AS).

Наконец, при произвольном изменении концентраций всех трех компонентов $d = 2$) фигуративная точка системы получает возможность свободно перемещаться

* Здесь и ниже рассматриваются перемещения фигуративной точки в результате ненения концентрационного состава системы в целом (изменение величин X_i) неизменных давлении P и температуре T. Очевидно, что в процессе такого из- ения величин X_i фигуративная точка может перемещаться по всему пространству центрационного симплекса (в частности, по всей плоскости концентрационного угольника, пересекая линии EE_1, EE_2, EE_3).

по всей плоскости треугольника ABC, попадая как на линии EE_1, EE_2, EE_3, AE, BE и CE, так и в точки E, E_1, E_2, E_3. В этом случае все положения фигуративной точки следует рассматривать как ее общие положения. При этом становятся возможными все варианты кристаллизации эвтектики, что полностью согласуется с правилом (46) при $d = 2$.

Обобщая полученные результаты, мы можем утверждать, что все выведенные выше правила отбора (40), (41) и (45)—(47) обладают тем свойством, что в каждом отдельном случае относятся к общим положениям фигуративной точки, при которых она находится на гиперповерхностях $n-1$, $n-2$, ..., $n-d-1$-измерений*. Частные положения будут соответствовать гиперповерхностям от $n-d-2$-измерений до линий и точек. Трактовка этого утверждения заключается в следующем. При выводе правил (40), (41) и (45)—(47) каждый раз производится соответствующий подсчет числа неизвестных и числа уравнений, причем последние полагаются независимыми между собой. Однако, в действительности, при некоторых значениях величин $X_{\beta-1}, \ldots, X_n$ уравнения, которые мы во время такого подсчета полагали независимыми, оказываются, на самом деле, зависимыми. Указанные значения величин $X_{\beta-1}, \ldots, X_n$ как раз и соответствуют «частным» положениям фигуративной точки. Пусть, например, из числа уравнений, полагавшихся ранее при их подсчете независимыми, оказалось λ уравнений, зависимых от остальных. Это соответствует попаданию фигуративной точки на $n-d-\lambda-1$-мерную гиперповерхность в плоской диаграмме равновесия**. Мы можем для этих частных случаев уточнить правила отбора (40), (41) и (45)—(47), введя в них поправочное число λ и представив их соответственно в следующем виде:

$$|q-p|+|a-b| \leqslant \lambda+2, \tag{51}$$
$$|q-p|+|a-b| \leqslant \lambda+1, \tag{52}$$
$$|q-p|+|a-b| \leqslant d+\lambda+2, \tag{53}$$
$$|q-p|+|a-b| \leqslant d+\lambda+1, \tag{54}$$
$$|q-p|+|a-b| \leqslant d+\lambda. \tag{55}$$

При $\lambda = 0$ неравенства (51)—(55) переходят соответственно в неравенства (40), (41) и (45)—(47).

Рассмотрим полученные правила отбора (40), (41) и (45)—(47) при $\lambda = 0$ на примере диаграммы $n = 5$ термодинамической системы, совершающей некоторые $K - L$ переходы. Пусть первоначальный состав нашей термодинамической системы в целом задан заранее и фиксирован. Требуется определить, возможны ли при этом следующие переходы:

а) 2—3 переход при $P = \mathrm{const}$ ($T \neq \mathrm{const}$):

$$^{1}_{ж.ф} + {}^{4}_{ч.к} + {}^{5}_{тв.р} \to {}^{1}_{ж.ф} + {}^{3}_{ч.к} + {}^{5}_{тв.р};$$

б) 2—4 переход при P и $T \neq \mathrm{const}$:

$$^{1}_{ж.ф} + {}^{2}_{ч.к} + {}^{7}_{тв.р} \to {}^{1}_{ж.ф} + {}^{3}_{ч.к} + {}^{4}_{тв.р};$$

в) 5—2 переход при $T = \mathrm{const}$ ($P \neq \mathrm{const}$):

$$^{2}_{ж.ф} + {}^{1}_{ч.к} + {}^{6}_{тв.р} \to {}^{1}_{ж.ф} + {}^{3}_{ч.к} + {}^{6}_{тв.р};$$

г) 3—5 переход при P и $T = \mathrm{const}$:

$$^{1}_{ж.ф} + {}^{2}_{ч.к} + {}^{4}_{тв.р} \to {}^{1}_{ж.ф} + {}^{3}_{ч.к} + {}^{4}_{тв.р};$$

д) 11—10 переход при P и $T \neq \mathrm{const}$:

$$^{1}_{ж.ф} + {}^{1}_{ч.к} + {}^{7}_{тв.р} \to {}^{1}_{ж.ф} + {}^{1}_{ч.к} + {}^{6}_{тв.р}.$$

* Речь идет о гиперповерхностях в диаграммах равновесия, подобных изображенной на рис. 1.

** Необходимо помнить, что различные гиперповерхности в диаграмме равновесия соответствуют различным $K - L$ переходам.

Легко видеть, что в соответствии с правилами (40) и (41) переходы а) и г) возможны, а переходы б) и в) невозможны, так как в случае б) не выполняется условие (40), а в случае в) — условие (41).

Пусть теперь некоторые из величин X_i этой системы изменяются произвольно *. Требуется определить, какие из следующих $K - L$ переходов возможны:

а) 3—3 переход при P, T, X_1 и $X_2 = \text{const}$, остальные внешние параметры фиксированы:

$$1_{\text{ж.ф}} + 2_{\text{ч.к}} + 6_{\text{тв.р}} \to 1_{\text{ж.ф}} + 3_{\text{ч.к}} + 5_{\text{тв.р}};$$

б) 4—3 переход при X_1 и $X_2 = \text{const}$, остальные внешние параметры фиксированы:

$$1_{\text{ж.ф}} + 3_{\text{ч.к}} + 4_{\text{тв.р}} \to 1_{\text{ж.ф}} + 4_{\text{ч.к}} + 4_{\text{тв.р}};$$

в) 3—4 переход при $X_4 = \text{const}$, остальные внешние параметры фиксированы:

$$1_{\text{ж.ф}} + 3_{\text{ч.к}} + 5_{\text{тв.р}} \to 0_{\text{ж.ф}} + 3_{\text{ч.к}} + 5_{\text{тв.р}};$$

г) 2—2 переход при T, X_1, X_5, X_6, X_7, X_8, $X_9 = \text{const}$, остальные внешние параметры фиксированы:

$$1_{\text{ж.ф}} + 5_{\text{ч.к}} + 4_{\text{тв.р}} \to 1_{\text{ж.ф}} + 2_{\text{ч.к}} + 7_{\text{тв.р}}.$$

Используя правила (45)—(49) и высказанное выше утверждение, что фиксирование или произвольное изменение величин $X_1, \ldots, X_\beta$ не отражается на условиях $K - L$ перехода, мы получим в данном примере такие результаты: переходы а) и в) возможны, переход б) невозможен, так как в этом случае не выполняется условие (48), переход г) невозможен, так как в этом случае не выполняется условие (49).

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ГРАНИЦЫ МЕЖДУ СОПРИКАСАЮЩИМИСЯ ОБЛАСТЯМИ РАЗДЕЛЕНИЙ ФАЗ НА ДИАГРАММЕ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим нахождение указанных выше определенных значений, которые могут принимать произвольно изменяющиеся величины X_i и при которых возникает возможность такого $K - L$ перехода, что сумма чисел $|q - p|$ и $|a - b|$ оказывается больше двух. Пусть требуется осуществить $K - L$ переход таким образом, чтобы было выполнено условие: $|q - p| + |a - b| = d + 2$, где $0 \leqslant d \leqslant n - \beta - \gamma - 1$. В этом случае мы можем из числа величин $X_{\beta+1}, \ldots, X_n$ произвольно задать заранее и фиксировать только следующие: все $X_{\tilde{\nu}_1}, X_{\tilde{\nu}_2}, \ldots, X_{\tilde{\nu}_{\gamma+1}}$ и $(n - \beta - \gamma - 1) - d$ каких-либо величин из числа стоящих в левой части системы (36),— мы обозначим эти величины так: $X_{\nu_1}, X_{\nu_2}, \ldots, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}$. Величины, оставшиеся незаданными из числа величин $X_{\beta+1}, \ldots, X_n$, обозначим: $X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d}}, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d+1}}, \ldots, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-1}}$. Соответствующие уравнения из системы (35) обозначим теми же номерами. Тогда первое, второе, ..., $(n - \beta - \gamma - d - 1)$-е уравнения системы (35) совместно с уравнениями систем (35)—(38) дадут возможность однозначно найти P, T и все концентрации фаз термодинамической системы в момент $K - L$ перехода как функции от заданных выше величин: $X_{\tilde{\nu}_1}, X_{\tilde{\nu}_2}, \ldots, X_{\tilde{\nu}_{\gamma+1}}$, $X_{\nu_1}, X_{\nu_2}, \ldots, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}$:

$$P = F_P(X_{\tilde{\nu}_1}, \ldots, X_{\tilde{\nu}_{\gamma+1}}, X_{\nu_1}, \ldots, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}), \tag{56}$$

$$T = F_T(X_{\tilde{\nu}_1}, \ldots, X_{\tilde{\nu}_{\gamma+1}}, X_{\nu_1}, \ldots, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}), \tag{57}$$

$$x_{ij} = \varphi_{ij}(X_{\tilde{\nu}_1}, \ldots, X_{\tilde{\nu}_{\gamma+1}}, X_{\nu_1}, \ldots, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}), \tag{58}$$

$$i = 1, 2, \ldots, n; \; j = 1, 2, \ldots, \gamma, \text{ж}.$$

* При рассмотрении нижеследующих примеров будем полагать, что все Δ'_L и ... $= 0$ и, следовательно, величины $X_{\beta+1}, \ldots, X_n$ математически равноправны между собой.

$$\overline{x}_{ij} = \varphi_{ij}(X_{\widetilde{\eta}_1}, \ldots, X_{\widetilde{\eta}_{\gamma+1}}, X_{\nu_1}, \ldots, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}),$$

$$i = 1, 2, \ldots, n; \; j = \gamma + 1, \ldots, \tau.$$

Подставляя теперь найденные таким образом значения концентра[ций] фаз термодинамической системы в оставшиеся уравнения системы (… $n-\beta-\gamma-d$-е, ..., $(n-\beta-\gamma-1)$-е, мы найдем значения не зад[ан]ных ранее величин $X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d}}, \ldots, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-1}}$, т. е., иными слова[ми] получим d условий, связывающих между собой все величины $X_{\beta+1}$, ..., X_n и допускающих следующую общую запись:

$$X_{\nu_j} = f_j(X_{\widetilde{\eta}_1}, \ldots, X_{\widetilde{\eta}_{\gamma+1}}, X_{\nu_1}, \ldots, X_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}), \quad (\ldots)$$

$$j = n-\beta-\gamma-d, \ldots, n-\beta-\gamma-1.$$

Таким образом, мы находим искомые особые значения велич[ин] $X_{\beta+1}, \ldots, X_n$, а также P и T, при которых $K-L$ переход происход[ит] таким образом, что $q-p+a+b=d+2$. Как мы видим, э[ти] особые значения, которые мы обозначим: P^0, T^0, $X^0_{\beta+1}, \ldots, X^0_n$, мог[ут] быть получены в качестве решений системы уравнений (56), (57) и (6…). Условимся теперь соответствующие значения концентраций всех ф[аз] термодинамической системы, а также все другие величины, принадл[е]жащие такому $K-L$ переходу, тоже помечать значком нуль. Из лине[йно]сти уравнений системы (35) относительно их параметров — величи[н] $X_{\beta+1}, \ldots, X_n$ — следует однородность функций F_P, F_T, φ_{ij} и f_j, [а] именно:

$$P^0 = F_P(BX^0_{\widetilde{\eta}_1}, \ldots, BX^0_{\widetilde{\eta}_{\gamma+1}}, BX^0_{\nu_1}, \ldots, BX^0_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}); \quad (6\ldots)$$

$$T^0 = F_T(BX^0_{\widetilde{\eta}_1}, \ldots, BX^0_{\widetilde{\eta}_{\gamma+1}}, BX^0_{\nu_1}, \ldots, BX^0_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}); \quad (6\ldots)$$

$$x^0_{ij} = \varphi_{ij}(BX^0_{\widetilde{\eta}_1}, \ldots, BX^0_{\widetilde{\eta}_{\gamma+1}}, BX^0_{\nu_1}, \ldots, BX^0_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}); \quad (6\ldots)$$

$$i = 1, 2, \ldots, n; \; j = 1, 2, \ldots, \gamma, ж;$$

$$\overline{x}^0_{ij} = \varphi_{ij}(BX^0_{\widetilde{\eta}_1}, \ldots, BX^0_{\widetilde{\eta}_{\gamma+1}}, BX^0_{\nu_1}, \ldots, BX^0_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}), \quad (6\ldots)$$

$$i = 1, 2, \ldots, n; \; j = \gamma+1, \ldots, \tau;$$

$$BX^0_{\nu_j} = f_j(BX^0_{\widetilde{\eta}_1}, \ldots, BX^0_{\widetilde{\eta}_{\gamma+1}}, BX^0_{\nu_1}, \ldots, BX^0_{\nu_{n-\beta-\gamma-d-1}}), \quad (6\ldots)$$

$$j = n-\beta-\gamma-d, \ldots, n-\beta-\gamma-1,$$

где B — любой численный множитель.

Что касается особых значений величин $X_1, \ldots, X_\beta$: $X^0_1, \ldots, X^0_\beta$, то [на] последние накладывается всего лишь одно условие:

$$\sum_{i=1}^{\beta} X^0_i = C^0, \quad (6\ldots)$$

где

$$C^0 = 1 - \sum_{i=\beta+1}^{n} X^0_i. \quad (6\ldots)$$

В пределах, указанных соотношением (66), мы можем выбирать знач[е]ния X^0_1, X^0_2, ..., X^0_β совершенно произвольно, лишь бы только выполня[]лись условия (44). Как легко видеть, этому требованию всегда мож[но]

...ет удовлетворить при

$$\sum_{w=1}^{\beta}\left(\sum_{j=1}^{\gamma}\frac{\widetilde{\Delta}_j^0}{\widetilde{\Delta}_L^0}x_{wj}^0+\frac{\widetilde{\Delta}_{ж}^0}{\widetilde{\Delta}_L^0}x_{wж}^0\right)<C^0. \tag{68}$$

...соотношений (61)—(65) непосредственно вытекает, что мы всегда мо...м выбрать такие $X_{\beta+1}^0, \ldots, X_n^0$, чтобы условие (68) было выполнено. ...леднее означает, что при помощи уравнений (56), (57) и (68) мы ...гда можем найти такие значения всех величин $X_i: X_1^0, X_2^0, \ldots, X_n^0$, ...и которых $K-L$ переход может произойти так, чтобы было выпол...но требование: $|q-p|+|a-b|=d+2$, где $0\leqslant d\leqslant n-\beta-\gamma-1$.

Подведем теперь некоторые итоги. Мы произвели анализ полученной ...ли, определяющей $K-L$ переходы системы уравнений (35)—(38). ...ло выяснено, в частности, что эта система уравнений позволяет опре...лить* температуры, давления и все концентрации всех фаз термоди...мической системы в моменты $K-L$ переходов, а также найти при ...м условия, налагаемые на ее массовый состав в целом (на величины ...). Тем самым система уравнений (35)—(38) позволяет построить всю ...аграмму равновесия многокомпонентной термодинамической системы, ...ключая только те ее области, где число фаз превышает число ком...нентов (т. е. где $r=n+1$, $n+2$). Действительно, для всех осталь...х областей диаграммы равновесия (а это будет, в сущности, ее основ...я и бо́льшая часть**) мы можем при помощи системы уравнений ...), (57) и (60), полученной, в свою очередь, непосредственно из систе...ы уравнений (35) — (38), построить границы областей разделения***, ...е. построить основные элементы диаграммы равновесия.

ПРАВИЛО О СОПРИКАСАЮЩИХСЯ ОБЛАСТЯХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Рассмотрим некоторые общие закономерности границ областей раз...ления. Пусть $K-L$ процесс произошел таким образом, что $|q-p|+|a-b|=d+2$. Это значит, что фигуративная точка термодинамической ...стемы на диаграмме равновесия перешла из одной области разделения ...другую через разделяющую их границу. Диаграмма равновесия, очевидно, ...$+1)$-мерна, так как положение фигуративной точки на ней определяет... $n+1$ величинами: P, T, $X_1, \ldots, X_{n-1}$. Граница же между областями ...зделения описывается, как было уже сказано, уравнениями (56), (57) ...(60), т. е. она $(n-d-1)$-мерна. Действительно, каждое из уравнений ...стемы (56), (57) и (60) описывает в $(n+1)$-мерном пространстве ...аграммы равновесия некоторую, вообще говоря, нелинейную n-мерную ...верхность. Пересечение $d+2$ таких поверхностей даст нам $(n+1)-(d+2)=(n-d-1)$-мерную поверхность. Обозначая размерность гра...ицы между двумя областями разделения через R_1, мы получим

$$R_1=(n+1)-|q-p|-|a-b|\geqslant 0, \tag{69}$$

...е величины q, p, a и b описывают количества чистых компонентов и ...ердых растворов в соответствующих областях разделения, отделенных ...анной границей. Правило (69) и будет являться самой точной и общей ...рмулировкой «закона о соприкасающихся пространствах состояний», ...ли, в нашей терминологии, правила о соприкасающихся областях ...зделения.

* Разумеется, для численного определения всех этих величин нам необходимо ...нать в каждом отдельном случае конкретный вид функциональной зависимости хи...ических потенциалов от P, T и концентраций фаз.

** Ниже, говоря о диаграмме равновесия, мы будем подразумевать, что речь ...дет именно об этой ее части.

*** Если в области разделения число фаз становится равным единице, то такая ...бласть разделения вырождается просто в однофазную область на диаграмме равно...весия.

Мы видим, теперь, что первоначальная формулировка этого правила (зако[н], приведенная в труде В. Я. Аносова и С. А. Погодина, относится лишь к ч[аст]ному случаю $K-L$ переходов, а в общем случае не является справедлив[ой]. В самом деле, в первоначальной формулировке этого правила [2] говорится о [за]висимости размерности границы между двумя областями разделения от разно[сти] между валовыми количествами фаз в этих областях. Это верно, как видно из (6[9]), лишь для случая, когда $q \geqslant p$ и $a \geqslant b$ или, наоборот, $q \leqslant p$ и $a \leqslant b$. В общем случае размерность границы не зависит, как следует из (69), от разности меж[ду] валовыми количествами фаз в областях разделения. Так, например, валовые ко[ли]чества фаз в обеих областях могут быть равными (т. е. $q+a=p+b$), а сум[ма] $|q-p|+|a-b|$, тем не менее, может быть отличной от нуля.

Правило (69) можно обобщить в еще большей степени, распростран[ив] его на различные сечения диаграммы равновесия. Вспомним, что кажд[ое] сечение диаграммы равновесия обр[а]зуется путем сечения ее некотор[ым] числом (α) n-мерных гиперплоскост[ей] (симплексов). Здесь α равно чис[лу] внешних параметров, полагаемых п[о]стоянными в данном сечении. Ра[з]мерность R, образующегося таки[м] образом сечения, будет, очевид[но], равна

$$R=(n+1)-\alpha. \quad (7[0])$$

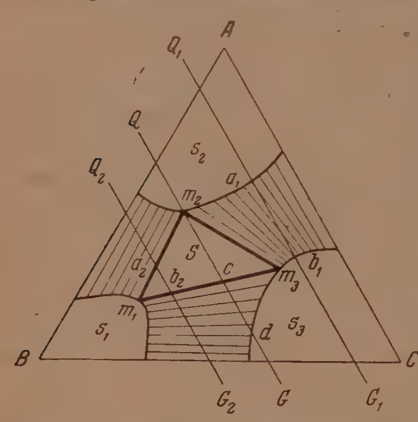


Рис. 2. Изобаротермическое сечение (P и $T=\text{const}$) диаграммы равновесия тройной системы для случая эвтектики из ограниченных твердых растворов при температуре ниже эвтектической

Соответственно уменьшается и ра[з]мерность границ между областям[и] разделения: пусть размерность ка[]кой-нибудь границы во всей диа[]грамме равновесия была равна R_1; тогда ее размерность в данном сече[]нии диаграммы будет

$$R_1'=R_1-\alpha. \quad (7[1])$$

Опуская штрих, мы можем записать в общем виде:

$$R_1=R-|q-p|-|a-b| \geqslant 0. \quad (72)$$

В частном случае, когда $R=n+1$, формула (72) переходит в (69).

Заметим, что правило о соприкасающихся областях разделения (69) и (72) может иметь исключения в том случае, если часть поверхностей, описываемых уравнениями (56), (57) и (60), и часть секущих симплексов, образующих данное сечение диаграммы равновесия, сливаются в одну поверхность на всем своем протяжении или в определенной части своего протяжения. Однако легко видеть, что последние случаи являются част[]ными по сравнению с тем общим случаем, когда выполняются правила (69) и (72). Пусть, например, мы рассматриваем изобаротермическое се[]чение (P и $T=\text{const}$) тройной системы для случая эвтектики из ограни[]ченных твердых растворов (рис. 2).

Области s_1, s_2 и s_3 на рис. 2 представляют собой однофазные области твердых растворов, область S— трехфазную область разделения, осталь[]ные три заштрихованные области на рис. 2 (штрихи определяют напра[]вления коннод) представляют собой двухфазные области разделения соответствующих твердых растворов. В согласии с правилом (72) одно[]фазные области отделяются от двухфазных областей линиями, от трех[]фазной области разделения — точками (m_1, m_2 и m_3). Двухфазные об[]ласти отделены от трехфазной также линиями (прямыми). Рассмотрим те[]перь одномерные сечения нашего треугольника ABC прямыми, парал[]

лельными стороне AC, что соответствует фиксированию концентраций компонента B. На рис. 2 приведены три такие прямые: Q_1G_1, Q_2G_2 и QG. Как легко видеть, вдоль прямых Q_1G_1 и Q_2G_2 правило о соприкасающихся областях разделения строго выполняется. Действительно, в соответствии с формулой (72), переходу из однофазных областей в двухфазные отвечают на прямой Q_1G_1 границы с размерностью $R_1=0$ — точки a_1 и b_1, переходу от двухфазной области в трехфазную таким же образом отвечают на прямой Q_2G_2 точки a_2 и b_2. То же касается точек c и d прямой QG. Исключение из общего правила будет представлять собой лишь точка m_2, попавшая на прямую QG. Однако нетрудно заметить, что из всех возможных прямых, параллельных стороне AC нашего треугольника, такой особой точкой будет обладать, как видно из рис. 2, только прямая QG, проведенная специально через вершину треугольника S. Таким образом, сечение вдоль прямой QG, дающее указанное исключение из правила (72), является частным случаем всех возможных вообще в рассматриваемом примере однотипных сечений.

То же относится ко всем другим диаграммам равновесия и их сечениям.

В заключение настоящего параграфа обратим внимание на связь, существующую между полученными выше правилами отбора (40), (41) и (45)—(47) [или уточненными правилами отбора (51)—(55)] и правилом о соприкасающихся областях разделения (69) и (72). Нетрудно убедиться, что правила отбора могут рассматриваться как прямое следствие из правила о соприкасающихся областях разделения. Действительно, пользуясь последним правилом и проводя в каждом отдельном случае анализ диаграммы равновесия, подобный приведенному выше, мы каждый раз будем получать те же результаты, которые можно получить, воспользовавшись непосредственно правилами отбора. Очевидно также, что пользование правилами отбора намного удобнее и проще, нежели длительный анализ в каждом отдельном случае диаграммы равновесия, и значительно облегчает задачу.

ГРАНИЦЫ МЕЖДУ ОБЛАСТЯМИ РАЗДЕЛЕНИЯ И ГИПЕРКОННОДЫ *

Следует остановиться на вопросе о границах, отделяющих области разделения на всей диаграмме равновесия или на ее изотермических ($T=\text{const}$), изобарических ($P=\text{const}$) и изобаротермических (P и $T=\text{const}$) сечениях. Обратимся еще раз к системе уравнений (35). Она включает в себя следующие уравнения:

$$X_\nu = \sum_{j=1}^{\gamma} \frac{\tilde{\Delta}_j}{\tilde{\Delta}_L} x_{\nu j} + \frac{\tilde{\Delta}_ж}{\tilde{\Delta}_L} x_{\nu ж}, \tag{73}$$

$$\nu > \xi; \ \nu \not\subset \{\tilde{\eta}_1, \tilde{\eta}_2, \ldots, \tilde{\eta}_{\gamma+1}\},$$

где

$$\xi = \begin{cases} q \text{ при } a < b, \\ p \text{ при } a > b, \\ \beta \text{ при } a = b. \end{cases} \tag{74}$$

---

* Гиперконнода [5] есть геометрическое место точек на диаграмме равновесия или в сечении диаграммы равновесия, все точки которого соответствуют одним и тем же величинам P, T и x_{ij} ($i = 1,2, \ldots, n$; $j = 1,2, \ldots, r$) сосуществующих фаз. Гиперконнода представляет собой симплекс (при $r \leqslant n$) или комплекс, состоящий из двух (при $r = n+1$) или трех (при $r = n+2$) симплексов, на диаграмме равновесия, вершины которого соответствуют фазам, находящимся в равновесии между собой.

Уравнения (73) представляют собой общие уравнения гиперконноды [той] той области разделения (назовем ее первой областью, в отличие от другой, соседней с ней области разделения), в которой при $a \neq b$ содержится меньшее число твердых растворов, а при $a = b$ — меньшее число чистых компонентов. С другой стороны, нетрудно заметить, что величины $X^0_{\beta+1}, \ldots, X^0_n$, x^0_{ij} $(i = 1,2, \ldots, n;\ j = 1,2, \ldots, \gamma$, ж) и $\overline{x}^0_{ij}$ $(i = 1,2, \ldots, n;$ $j = \gamma + 1, \ldots, \tau)$, удовлетворяющие системе уравнений (58)—(60), удовлетворяют в то же время системе (35). Таким образом, фигуративная точка, характеризуемая величинами P^0, T^0, $X^0_1, \ldots, X^0_{n-1}$, лежит на гиперконноде первой области разделения. Это, в свою очередь, означает, что гиперконноды первой области разделения * являются образующими элементами поверхности границы между первой и второй областями разделения. При $q \leqslant p$ и $a \leqslant b$ или, наоборот, $q \geqslant p$ и $a \geqslant b$ системы (35) и (73) совпадают, и поэтому гиперконноды первой области целиком лежат на поверхности границы. В этом случае можно говорить о том, что первая область разделения переходит во вторую всегда через геометрическое место своих «крайних», или «пограничных» гиперконнод. В остальных случаях в системе (73) появляются лишние, по сравнению с системой (35), уравнения, которые вырезают из геометрического места крайних (пограничных) гиперконнод первой области отдельные «куски», через которые и осуществляется переход фигуративной точки из первой области во вторую. Можно показать (геометрически это положение представляется совершенно ясным), что конноды двухфазных областей разделения определяют положения гиперконнод в трехфазных областях разделения; те, в свою очередь, определяют положения гиперконнод в четырехфазных областях разделения и т. д. Таким образом, конноды двухфазных областей разделения на диаграмме равновесия определяют положения всех остальных гиперконнод во всех остальных областях разделения.

ПРИМЕР ПРИМЕНЕНИЯ ПРАВИЛА О СОПРИКАСАЮЩИХСЯ ОБЛАСТЯХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Правило о соприкасающихся областях разделения (69) и (72) совместно с изложенными соображениями может оказать известную помощь и служить критерием при анализе диаграмм равновесия многокомпонентных термодинамических систем. Его применение позволяет производить топологический анализ диаграмм равновесия, а для многих диаграмм равновесия — выяснить их структуру. Пусть, например, мы хотим выяснить структуру или схематический вид изобаротермического сечения диаграммы равновесия четырехкомпонентной системы с ограниченными твердыми растворами в том случае, когда в данном сечении имеется лишь одна четырехфазная область разделения. Типичным примером такой диаграммы является изобаротермическое сечение эвтектики при температуре ниже эвтектической (рис. 3). Итак, мы начнем схематически строить наше изобаротермическое сечение, пользуясь правилом (72) и изложенными выше соображениями о связи между гиперконнодами областей разделения и их границами. Начертим координатный тетраэдр $ABCD$ изобаротермического сечения и нанесем прежде всего границы однофазных областей твердых растворов. На рис. 3 фигура $m_3 m'_3 m''_3 m'''_3\ c_1 c_2 c_3 C$ изображает одну из таких областей. В соответствии с формулой (72) эти области переходят в четырехфазную область разделения через точки m_1, m_2, m_3 и m_4 на рис. 3. Так как гиперконнода четырехфазной области разделения совпадает с самой этой областью [5], то, следовательно,

* В общем случае не все гиперконноды этой области, а только, так сказать, ее «крайние» или «пограничные» гиперконноды.

эследняя представляет собой симплекс с вершинами в точках m_1, m_2, и m_4, как показано на рис. 3. Учитывая все сделанные выше замения, мы без труда определим, что ребра этого симплекса представляют бой конноды соответствующих двухфазных областей разделения, а ани — гиперконноды соответствующих трехфазных областей разделения. рис. 3 фигура $m_1m_3m_1'''m_1''m_3'''m_3''a_1c_1$ изображает одну из двухфазх областей разделения, напоминающую вблизи симплекса $m_1m_2m_3m_4$ форме двугранный угол с ребром m_1m_3, а фигура $m_2m_3m_4m_2'm_3'm_4'$ изоажает одну из трехфазных областей разделения, напоминающую по рме трехгранную призму с основаями $m_2'm_3'm_4'$ и $m_2m_3m_4$ и с боковми гранями $m_2m_3m_2'm_3'$, $m_2m_4m_2'm_4'$ $m_3m_4m_3'm_4'$. Через эти боковые гра трехфазная область разделения $m_3m_4m_2'm_3'm_4'$ сообщается с двухфазими областями разделения. На рис. 3 нкими линиями нанесены гиперонноды трехфазной области разделеия, представляющие собой треугольики. Боковые стороны этих треугольников являются в то же время райними (пограничными) коннодай соседних двухфазных областей зделения, граничащих с областью $m_2m_3m_4m_2'm_3'm_4'$. Это отвечает тому, что оверхности $m_2m_3m_2'm_3'$, $m_2m_4m_2'm_4'$ и $m_3m_4m_3'm_4'$ должны являться геометическими местами крайних (пораничных) коннод соответствующих

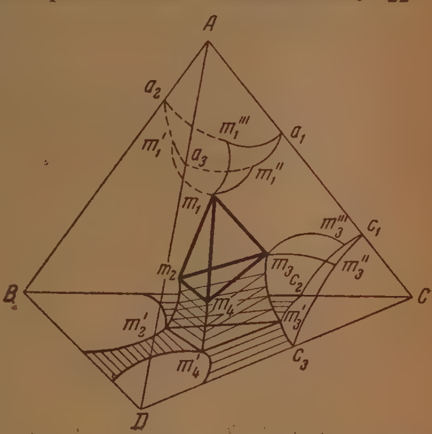


Рис. 3. Изобаротермическое сечение (P и $T = \mathrm{const}$) диаграммы равновесия четверной системы для случая эвтектики из ограниченных твердых растворов при температуре ниже эвтектической

вухфазных областей разделения. На этом примере мы видим, что коноды двухфазных областей действительно определяют положения гипероннод трехфазных областей разделения. Так как образующими элеменми поверхностей $m_2m_3m_2'm_3'$, $m_2m_4m_2'm_4'$ и $m_3m_4m_3'm_4'$ являются отрезки рямых, то последнее обстоятельство позволяет сделать определенные ключения о кривизне этих поверхностей: кривизна по одному из наравлений в каждой точке данных поверхностей равна нулю.

Так как, по условию, в данном изобаротермическом сечении имеется ишь одна четырехфазная область разделения, а трехфазные области огут граничить через свои гиперконноды лишь с четырехфазными бластями разделения, то, следовательно, все трехфазные области разделения должны обязательно выходить на боковые грани координатного траэдра $ABCD$. Так, например, трехфазная область $m_2m_3m_4m_2'm_3'm_4'$ ыходит на боковую грань BCD координатного тетраэдра и пересекается ней по контуру треугольника $m_2'm_3'm_4'$, являющегося, как легко видеть, дной из гиперконнод этой трехфазной области. Подобным же образом ожно было бы показать, что двухфазные области разделения в рассматриваемом нами сечении также выходят на боковые грани координатного тетраэдра $ABCD$.

Этим завершается схематическое построение изобаротермического ечения диаграммы равновесия четырехкомпонентной системы с одной етырехфазной областью разделения. Как видно, в этом сечении оказаось столько однофазных областей, сколько вершин (геометрических лементов с измерением 0) у симплекса четырехфазной области разделеия, столько двухфазных областей разделения, сколько у этого симлекса ребер (геометрических элементов с измерением 1) и столько

трехфазных областей разделения, сколько у этого симплекса гра (геометрических элементов с измерением 2). Этот результат мо обобщить на однотипные изобаротермические сечения диаграмм рав весия термодинамических систем с любым, сколь угодно большим чис компонентов. Окончательный результат будет наглядно выражен числа горизонтальных строк известного треугольника Паскаля, который пр ставлен в таблице в применении к данному случаю.

Треугольник Паскаля в приложении к изобаротермическим сечениям диаграмм равновесия n-компонентных систем с одной n-фазной областью разделения

Число компонентов в системе	Число r_i i-фазных областей разделения, участвующих в данном изобаротермическом сечении диаграммы равновесия n-компонентной термодинамической системы с одной n-фазной областью разделения					
n	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6 и т. д.
1	1					
2	2	1				
3	3	3	1			
4	4	6	4	1		
5	5	10	10	5	1	
6	6	15	20	15	6	1
и т. д.						

В первом вертикальном столбце таблицы приведены числа компон тов n термодинамических систем, в столбцах 2,3, . . . и т. д. указыва ся, какое число однофазных областей r_1, двухфазных областей раз ления r_2 и т. д. содержится в соответствующих изобаротермичес сечениях, однотипных с теми, которые представлены на рис. 2 и 3, т обладающих каждое лишь одной n-фазной областью разделения.

ВЫВОДЫ

1. Проведено аналитическое исследование $K - L$ процесса, т. е. рехода K-вариантной термодинамической системы в L-вариантную, д случая, когда K и $L \geqslant 2$ и когда часть твердых растворов и ча чистых компонентов или только исчезла, или только возникла при K - переходе. Выведена основная система уравнений (35)—(38), определя щая данный $K - L$ переход. Рассмотренное в настоящей статье анали ческое исследование $K - L$ процессов легко можно обобщить на случ когда при $K - L$ переходе часть чистых компонентов и часть тверд растворов исчезает, а часть их возникает заново, и когда K и L при мают любые значения в интервале от нуля до $n+1$.

2. Получены «правила отбора» (40), (41) и (45)—(49), позволяю судить о возможном изменении количества чистых компонентов и ко чества твердых растворов (или химических соединений) в термодина ческой системе. Выяснен физический смысл полученных правил отб и приведены примеры их применения.

3. Получена система уравнений (56), (57) и (60), определяющая диаграмме равновесия многокомпонентной термодинамической систе границы между областями разделения.

4. На основе полученной системы уравнений (56), (57) и (60) исс дованы общие закономерности этих границ и доказано правило о соп касающихся областях разделения (69) и (72), выражающее зависимо

размерности границы между двумя областями разделения от разности между числами чистых компонентов и числами твердых растворов в данных областях разделения. Указана связь этого правила с правилами отбора (40)—(41) и (45)—(47).

5. Исследована связь границ между областями разделения с гиперконнодами этих областей (гиперконнода [5] представляет собой симплекс или комплекс на диаграмме равновесия, вершины которого соответствуют фазам, находящимся в равновесии).

Правило о соприкасающихся областях разделения (69) и (72) совместно с другими результатами данного исследования может оказать известную помощь и служить критерием для анализа диаграмм равновесия многокомпонентных термодинамических систем. Его применение позволяет производить топологический анализ диаграмм равновесия, а для многих диаграмм равновесия — выяснить их структуру (схематический вид).

6. Приведен пример применения правила о соприкасающихся областях разделения к топологическому анализу заданной диаграммы равновесия.

Государственный университет им. А. М. Горького.
Политехнический институт им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
3.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, ОНТИ, 1936.
2. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947.
3. Л. С. Палатник, ДАН, 95, 1227, 1954.
4. Л. С. Палатник и В. И. Конторович, Журн. физич. химии, 28, 1599, 1954.
5. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, ДАН, 102, 125, 1955.

О ВЫЧИСЛЕНИИ НУЛЕВЫХ ЧАСТОТ ТРЕХАТОМНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ГИДРИДОВ И ДЕЙТЕРИДОВ

В. П. Морозов

В настоящей заметке сообщается простой способ вычисления приближенных значений нулевых частот.

Напомним, что нулевыми частотами (ω) принято называть основные частоты молекулярных колебаний, соответствующие бесконечно малым значениям амплитуд [1].

Основные частоты колебаний молекул, найденные путем непосредственного отождествления молекулярных спектров (ν), будем называть, краткости ради, фундаментальными.

Соотношение между нулевыми и фундаментальными частотами можно записать следующим образом:

$$\nu_i = \omega_i - \omega_i x_i, \tag{1}$$

где x_i — поправка на ангармоничность.

Для подобного колебания изотопической молекулы выражение (1) будет иметь аналогичный вид

$$\nu_i' = \omega_i' - \omega_i' x_i'. \tag{2}$$

Можно считать, что постоянные ангармоничности x_i и x_i' подчиняются приближенному соотношению

$$\frac{x_i'}{x_i} \approx \frac{\omega_i'}{\omega_i}, \tag{3}$$

так как построенные на основании (3) методы приближенного учета ангармоничности колебаний многоатомных молекул [2,3] приводят к весьма объективным результатам. Так, например, метод спектроскопических масс [3] успешно применялся в обширных исследованиях М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова [4], П. Г. Маслова [5] и др.

Обозначив отношение соответствующих нулевых частот изотопических модификаций

$$\frac{\omega_i'}{\omega_i} = \rho_i, \tag{4}$$

и, принимая во внимание (3), выражение (2) представим в форме

$$\nu_i' = \rho_i \omega_i - \rho_i^2 \omega_i x_i. \tag{5}$$

Решая уравнения (1) и (5) относительно ω_i, получим

$$\omega_i = \nu_i \frac{\sigma_i - \rho_i^2}{\rho_i (1 - \rho_i)}, \tag{6}$$

где

$$\sigma_i = \frac{\nu_i'}{\nu_i}.$$

еперь из (4) и (6) найдем выражение нулевых частот изотопической одификации

$$\omega_i' = \nu_i' \frac{\sigma_i - \rho_i^2}{\sigma_i (1 - \rho_i)} . \tag{7}$$

ормулы (6) и (7) могут быть применены для вычисления нулевых астот молекул любых конфигураций, если известны значения величин . Последние для молекул рассматриваемого типа могут быть рассчи-аны на основании соотношений

$$\rho_1^2 = \frac{\lambda_1'}{\lambda_1} = \frac{m}{m_1} \frac{M + m(1 - \cos\gamma)}{M + m_1(1 - \cos\gamma)} \frac{M + 2m_1}{M + 2m} ,$$

$$\rho_2^2 = \frac{\lambda_2'}{\lambda_2} = \frac{m}{m_1} \left\{ 1 + \frac{M(m_1 - m)(1 - \cos\gamma)}{(M + 2m)\,[M + m(1 + \cos\gamma)]} \right\} , \tag{8}$$

$$\rho_3^2 = \frac{\lambda_3'}{\lambda_3} = \frac{m}{m_1} \frac{M + m_1(1 - \cos\gamma)}{M + m(1 - \cos\gamma)} ,$$

олучающихся при использовании метода В. М. Татевского [6] или етода парциальных частот [7]. Здесь M — масса центрального атома, m и m_1 — массы водорода и дейтерия соответственно, γ — валентный гол, $\lambda_i = \omega_i^2$.

Таким образом, для вычисления постоянных ω_i трехатомных гидридов дейтеридов необходимо знание фундаментальных частот и геометри-еских параметров указанных молекул (см. табл. 1), а также масс, ходящих в них атомов (см. А. И. Бродский [8]).

Таблица 1

Фундаментальные частоты трехатомных симметричных гидридов и дейтеридов

	H_2O	D_2O	H_2S	D_2S	H_2Se	D_2Se
ν_1	3652,7 [9]	2666 [1]	2611 [11]	1892 [12]	2260 [13]	1630 [13]
ν_2	1595,4 [9]	1178,3 [10]	1183 [11]	855 [12]	1074 [13]	745 [13]
ν_3	3756,8 [9]	2787,2 [10]	2625 [11]	1908* [12]	2350 [13]	1696 [13]
γ	104°31′		92°20′		90°	

* Частота ν_3' молекулы D_2S определена в [12] с погрешностью ∼10 см⁻¹. Она ыла несколько исправлена нами [7] и принята равной 1908 см⁻¹ вместо 1900 см⁻¹.

На основании данных табл. 1 и при применении формул (6), (7) (8) нами были рассчитаны значения нулевых частот трехатомных имметричных молекул, содержащих водород и дейтерий. Результаты ычислений приведены в табл. 2, где для сравнения указаны нуле-ые частоты, полученные на основании полного анализа спектров и при рименении формул теории возмущений.

Следует заметить, что в [11] приведены коэффициенты полного квад-атичного выражения вибрационной энергии, отнесенной к наиболее изкому колебательному состоянию (квантовые числа $v_1 = v_2 = v_3 = 0$). а основании этих коэффициентов нулевые частоты легко находятся (со-тветствующие формулы см. у Герцберга [1]).

Таблица 2

Нулевые частоты трехатомных симметричных гидридов и дейтеридов

Молекула	ω_1	ω_2	ω_3	Литература
H_2O	3830,6 3829,4	1660,0 1654,5	3933,4 3940,1	[9]
D_2O	2758,2 2758,1	1212,8 1210,2	2882,0 2883,8	[14]
H_2S	2712 2714	1211 1214	2733 2732	[11]
D_2S	1944	869,6	1964	
H_2Se	2366	979,6	2463	
D_2Se	1683	697,2	1753	

Вследствие серьезных трудностей, связанных с полным анализом спектра и применением метода возмущений, надежные значения нулевых частот определены только для трех молекул. Результаты, полученные для молекулы D_2S [15], основаны на устаревших опытных данных и подлежат пересмотру. Для молекул H_2Se и D_2Se постоянные ω вообще не вычислялись.

Однако знание величин ω необходимо для изучения динамической структуры трехатомных гидридов, надежная совокупность силовых постоянных которых известна в литературе только для молекулы H_2O, а значения коэффициентов влияния вообще неизвестны.

В заключение выражаю благодарность М. А. Ельяшевичу за обсуждение результатов работы.

ВЫВОДЫ

1. Получены формулы для вычисления приближенных значений нулевых частот многоатомных молекул.

2. Рассчитаны значения нулевых частот молекул типа XY_2, содержащих водород или дейтерий.

Химико-технологический институт
Днепропетровск

Поступила
10. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.
2. G. E. Hansen a. D. M. Dennison, Journ. Chem. Phys., 20, 313, 1952.
3. M. Hemptinne a. C. Manneback, Proc. Ind. Acad. Sci., 9A, 286, 1939.
4. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 1, ГИИТ, М.— Л., 1949.
5. П. Г. Маслов, Колебания молекул и термодинамические свойства паров органических соединений, Диссертация, Л., 1953.
6. В. М Татевский, Журн. физ. химии, 25, 274, 1951.
7. В. П. Морозов, Применение метода парциальных частот к вычислению силовых постоянных и термодинамических свойств трехатомных нелинейных молекул, Диссертация, Химико-технологический ин-т, Иваново, 1953.
8. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, М., 1952.
9. H. H. Nielsen, Phys. Rev., 62, 422, 1942.
10. F. P. Dickey a. H. H. Nielsen, Phys. Rev., 73, 1164, 1948.
11. H. C. Allen, P. C. Cross a. G. W. King, Journ. Chem. Phys., 18, 1412, 1950.
12. J. B. Lohman, F. P. Reding a. D. F. Hornig, Journ. Chem. Phys., 19, 252, 1951.
13. D. M. Cameron, W. C. Sears, a. H. H. Nielsen, Journ. Chem. Phys., 7, 994, 1939.
14. B. T. Darling a. D. M. Dennison, Phys. Rev., 57, 128, 1940.
15. C. R. Bailey, J. W. Thompson, a. J. B. Hale, Journ. Chem. Phys., 4, 625, 1936.

ПРИМЕНЕНИИ НУЛЕВЫХ ПРИБЛИЖЕНИЙ И ПАРЦИАЛЬНЫХ ЧАСТОТ ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О КОЛЕБАНИЯХ В МОЛЕКУЛЕ

А. С. Свердлин и И. Н. Годнев

Наряду с общими методами вычисления частот колебаний многоатомх молекул, разработанными М. А. Ельяшевичем, Б. И. Степановым –3] и др. [4—6], представляет интерес применение приближенных особов расчета колебаний. Один из таких способов был предложен А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым [3] (так называемое «естественное нулевое приближение»). Недавно В. П. Морозовым [7] для приблинного вычисления частот трехатомных молекул с легкими концевыми омами успешно был использован метод парциальных частот [8, 9]. Поедний метод, как это следует из общей теории колебаний, эквиваленвведению одного из возможных нулевых приближений *. В связи с им целесообразно рассмотреть все простейшие нулевые приближения дачи о колебаниях в молекуле и провести оценку их применимости. кое рассмотрение, проведенное в настоящей статье, позволит выяснить прос о месте парциальных частот среди других нулевых приближений сделать заключение о перспективах их применения.

Пусть дана N-атомная квазитвердая молекула, имеющая $n=3N-6$ лебательных степеней свободы (для линейной молекулы это число вно $3N-5$). Потенциальная энергия может быть записана в виде:

$$2U = \sum_{ij} k_{ij} q_i q_j = \sum_{ij} k_{ij}^* f_i f_j, \tag{1}$$

е $q_1, q_2, \ldots, q_n$ — естественные координаты, $f_1, f_2, \ldots, f_n$ — соответствущие им обобщенные силы, k_{ij} — динамические коэффициенты, а k_{ij}^* — эффициенты влияния. Матрица (k_{ij}^*) будет обратна матрице (k_{ij})

$$(k_{ij}^*) = (k_{ij})^{-1} = K^{-1}. \tag{2}$$

ектор $\mathbf{f}$, составленный из $f_1, f_2, \ldots, f_n$, будет связан с вектором $\mathbf{q}$, имещим координаты $q_1, q_2, \ldots, q_n$, соотношением

$$\mathbf{f} = -K\mathbf{q}. \tag{3}$$

ля кинетической энергии можно написать

$$2T = \sum_{ij} t_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = \sum_{ij} A_{ij} p_i p_j, \tag{4}$$

ричем

$$A = (A_{ij}) = (t_{ij})^{-1} = T^{-1} \tag{5}$$

$$\mathbf{p} = T\dot{\mathbf{q}}. \tag{6}$$

* Эквивалентность парциальных частот и естественного нулевого приближения, бнаруженная В. П. Морозовым, будет верна только в частном случае (см. ниже).

Уравнения движения и соответствующие им амплитудные и веко[
уравнения, служащие для решения задачи о колебаниях в молеку[
могут быть записаны в разной форме [5]. В табл. 1 приведены дев[
простейших уравнений движения, содержащих не более двух матр[
ных множителей T и K в первой или минус первой степени. Этим ур[
нениям соответствуют девять амплитудных и шесть различных веко[
уравнений. Бо́льшая часть этих уравнений была приведена в рабо[
В. М. Татевского [4] и Л. С. Маянца [5] (см. также [6]). Среди э[
уравнений наиболее удобным оказывается уравнение (17), получен[
М. А. Ельяшевичем, так как неизвестная λ входит в него или в ([
только в диагональные члены, а коэффициенты A_{ij} могут быть найде[
по таблицам [3].

Таблица

Уравнение движения	Амплитудное ур-ние	Вековое ур-ние	Примечание
$T\ddot{\mathbf{q}} = -K\mathbf{q}$ (7)	$(T\lambda - K)\mathbf{q}_0 = 0$ (16)	$\lvert t_{ij}\lambda - k_{ij}\rvert = 0$ (25)	$\lambda_i = \omega_i^2$
$\ddot{\mathbf{q}} = -T^{-1}K\mathbf{q}$ (8)	$(T^{-1}K - E\lambda)\mathbf{q}_0 = 0$ (17)	$\lvert D_{ij} - \delta_{ij}\lambda\rvert = 0$ (26)	$(D_{ij}) = T^{-1}K$ (2
$K^{-1}T\ddot{\mathbf{q}} = -\mathbf{q}$ (9)	$\left(K^{-1}T - E\frac{1}{\lambda}\right)\mathbf{q}_0 = 0$ (18)	$\left\lvert L_{ij} - \delta_{ij}\frac{1}{\lambda}\right\rvert = 0$ (27)	$(L_{ij}) = K^{-1}T$ (2
$TK^{-1}\ddot{\mathbf{f}} = -\mathbf{f}$ (10)	$\left(TK^{-1} - E\frac{1}{\lambda}\right)\mathbf{f}_0 = 0$ (19)	$\left\lvert M_{ij} - \delta_{ij}\frac{1}{\lambda}\right\rvert = 0$ (28)	$(M_{ij}) = TK^{-1}$ (2
$\ddot{\mathbf{f}} = -KT^{-1}\mathbf{f}$ (11)	$(KT^{-1} - E\lambda)\mathbf{f}_0 = 0$ (20)	$\lvert N_{ij} - \delta_{ij}\lambda\rvert = 0$ (29)	$(N_{ij}) = KT^{-1}$ (2
$K^{-1}\ddot{\mathbf{f}} = -T^{-1}\mathbf{f}$ (12)	$(K^{-1}\lambda - T^{-1})\mathbf{f}_0 = 0$ (21)	$\lvert K^{*}_{ij}\lambda - A_{ij}\rvert = 0$ (30)	
$\ddot{\mathbf{p}} = -KT^{-1}\mathbf{p}$ (13)	$(KT^{-1} - E\lambda)\mathbf{p}_0 = 0$ (22)	Ур-ние (29)	
$K^{-1}\ddot{\mathbf{p}} = -T^{-1}\mathbf{p}$ (14)	$(K^{-1}\lambda - T^{-1})\mathbf{p}_0 = 0$ (23)	Ур-ние (30)	
$\mathbf{p} = -TK^{-1}\ddot{\mathbf{p}}$ (15)	$\left(TK^{-1} - E\frac{1}{\lambda}\right)\mathbf{p}_0 = 0$ (24)	Ур-ние (28)	

Кроме уравнений движения (7)—(15), для решения задачи о колеба[
нии может быть применено бесчисленное множество других, вида
(ср. [5])

$$B_1 T A_1 \ddot{\mathbf{x}} = -B_1 K A_1 \mathbf{x}, \tag{31}$$

где A_1, B_1 — произвольные неособенные матрицы порядка n.

В качестве нулевого приближения заданной матричной записи векового уравнения естественно взять решение, получающееся при применении только диагональных элементов. Обозначив матрицы

$$B_1 T A_1 = \mathfrak{M} \tag{32}$$

$$B_1 K A_1 = \mathfrak{N}, \tag{33}$$

мы будем иметь в качестве диагонального нулевого приближения *

$$\omega_i^2 = \lambda_i = \frac{\mathfrak{N}_{ii}}{\mathfrak{M}_{ii}}, \tag{34}$$

где $\mathfrak{M}_{ii}$ и $\mathfrak{N}_{ii}$ — диагональные элементы матриц $\mathfrak{M}$ и $\mathfrak{N}$.

Хотя при точном решении задачи о колебаниях применение любой матричной формы записи приводит к одним и тем же значениям частот,

---

* Такое диагональное нулевое приближение будет иметь смысл независимо от того, входит ли неизвестная λ в недиагональные члены векового уравнения, или нет.

агональные нулевые приближения различных форм будут различны- и. При этом величина диагонального нулевого приближения будет за- исеть как от формы уравнения (матрица B_1), так и от примененных ординат (матрица A_1). Для простейших девяти уравнений (7)—(15) на новании (34) мы получим

$$\lambda_i^{(1)} = \frac{k_{ii}}{t_{ii}}; \tag{35}$$

$$\lambda_i^{(2)} = D_{ii} = \sum_l A_{il} k_{li}; \tag{36}$$

$$\lambda_i^{(3)} = \frac{1}{L_{ii}} = \frac{1}{\sum\limits_l k_{il}^* t_{li}}; \tag{37}$$

$$\lambda_i^{(4)} = \frac{1}{M_{ii}} = \frac{1}{\sum\limits_l t_{il} k_{li}^*}; \tag{38}$$

$$\lambda_i^{(5)} = N_{ii} = \sum_l k_{il} A_{li}; \tag{39}$$

$$\lambda_i^{(6)} = \frac{A_{ii}}{k_{ii}^*}. \tag{40}$$

Легко убедиться, что среди этих шести диагональных нулевых при- ижений две пары будут одинаковыми. Действительно, из симметрии атриц T^{-1}, K, T, K^{-1} и выражений (36) и (39), а также (37) и (38) едует

$$\lambda_i^{(2)} = \lambda_i^{(5)} = E_i$$

$$\lambda_i^{(3)} = \lambda_i^{(4)} = D_i'.$$

аким образом, девяти простейшим уравнениям движения соответствуют тыре различных диагональных нулевых приближения. Среди послед- их выражение (36) является нулевым приближением М. А. Ельяшеви- а и Б. И. Степанова [3], а (35) соответствует парциальным частотам, рименненным В. П. Морозовым [7].

В качестве критериев, определяющих степень применимости данного иагонального нулевого приближения к вычислению всех частот моле- улы, целесообразно взять выражения

$$\rho_1 = 1 - \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} |\nu_i - \omega_i|}{\sum\limits_{i=1}^{n} \nu_i}$$

$$\rho_2 = 1 - \sum_{i=1}^{n} \frac{|\nu_i - \omega_i|}{\nu_i},$$

де ν_i — экспериментальное значение частоты. Первое из них будет оце- ивать разность между единицей и относительной ошибкой в вычисле- ии суммы всех частот молекулы. Второе выражение определяет откло-

нение от единицы суммы всех относительных ошибок при вычислении каждой частоты. В случае нормальных координат обе величины ρ_1 и ρ_2, как легко видеть, обращаются в единицу.

Критерии ρ_1 и ρ_2 применены далее для оценки различных нулевых приближений.

Рассмотрим теперь, какое место среди указанных диагональных нулевых приближений занимает метод парциальных частот. Для введения последних можно было бы замораживать все переменные координаты за исключением одной в уравнениях движения *. Применяя такой метод к простейшим уравнениям движения (7)—(15), мы получим шесть парциальных частот, которые будут передаваться формулами (35)—(40), т. е. будут совпадать со значениями введенных выше диагональных нулевых приближений **. Однако легко усмотреть, что в таком случае для одной парциальной системы получается ряд различных парциальных частот. Так, при применении одних и тех же координат q трем формам уравнений (7), (8), (9) соответствуют три разные парциальные частоты (35), (36), (37).

Отсутствие глубокого физического смысла вводимых таким образом парциальных частот легко иллюстрируется следующим образом. Пусть в случае двумерной системы взяты уравнения движения

$$t_{11}\ddot{q}_1 + t_{12}\ddot{q}_2 + k_{11}q_1 + k_{12}q_2 = 0, \tag{41}$$

$$t_{21}\ddot{q}_1 + t_{22}\ddot{q}_2 + k_{21}q_1 + k_{22}q_2 = 0. \tag{42}$$

Если вместо этой системы взять систему, первое уравнение которой получается прибавлением к (41) уравнения (42), умноженного на произвольное число α, то, замораживая в такой системе q_2 и $\ddot{q}_2$, мы получим для первой парциальной частоты произвольное значение

$$\lambda_1 = \frac{k_{11} + \alpha k_{12}}{t_{11} + \alpha t_{12}},$$

которое, естественно, не совпадает с (35).

Другой путь введения парциальных частот был применен В. П. Морозовым, который замораживал соответствующие координаты в выражении потенциальной энергии и решал после этого одномерную задачу. В этом случае для λ_i получается формула (35). Однако и такой путь введения парциальных частот не оказывается однозначным. Во-первых, значения таких парциальных частот зависят от выбора координат ***; во-вторых, при фиксированном выборе координат выделение одномерной задачи будет зависеть от переменных, в которых выражена кинетическая энергия. Выделяя одномерную систему по этому методу при переменных q и $\dot{q}$ и q и p, мы получим два различных решения:

$$B_i = \frac{k_{ii}}{t_{ii}}, \tag{43}$$

$$B_i' = A_{ii}k_{ii}. \tag{44}$$

---

* Такой способ вычисления парциальных частот был применен С. П. Стрелковым ([9] стр. 220), замораживающим соответствующие координаты x в уравнениях движения. Хотя С. П. Стрелков дал правильное определение парциальной системы, он не заметил, что при замораживании одних и тех же координат в уравнениях движения для одной и той же парциальной системы можно получить бесчисленное множество парциальных частот.

** Кроме того, по этому методу получается также ряд побочных корней.

*** Это обстоятельство правильно отметил С. П. Стрелков [9].

)и применении переменных f и $\dot{q}$ и f и p мы также будем иметь два шения:

$$M_i' = \frac{1}{k_{ii}^* t_{ii}}, \tag{45}$$

$$M_i = \frac{A_{ii}}{k_{ii}^*}. \tag{46}$$

ли бы система в действительности была одномерной, то все эти четы- решения, как легко убедиться, были бы равны друг другу. Но в учае n-мерной системы соотношения между коэффициентами A_{ii}, t_{ii}, , k_{ii}^* оказываются достаточно сложными, и, например, $k_{ii} \neq 1/k_{ii}^*$, а по- эму эти четыре решения будут, вообще говоря, различными.

Среди найденных таким образом парциальных частот заслуживают имания (43) и (46). Последние совпадают с диагональными нулевыми иближениями (35) и (40) вековых уравнений (25) и (30). Таким об- зом, два из диагональных нулевых приближений недиагональных урав- ний (25) и (30) могут быть истолкованы как парциальные частоты в ременных q и $\dot{q}$ и f и p. Другие две частоты B_i' и M_i' не соответ- вуют определенным нулевым приближениям в указанном выше смыс- . Они очень плохо передают значения частот (см. табл. 2 и 3).

Следует отметить, что в случае двумерного блока существует сле- ющее соотношение

$$B_1 M_2 = |A|\,|K| = \lambda_1 \lambda_2. \tag{47}$$

В самом деле, на основании (43) и (46), мы имеем

$$B_1 = \frac{k_{11}}{t_{11}}, \quad M_2 = \frac{A_{22}}{k_{22}^*}.$$

Принимая во внимание, что

$$t_{11} = \frac{A_{22}}{|A|}$$

$$k_{22}^* = \frac{k_{11}}{|K|},$$

ы получим после несложных преобразований формулу (47). Аналогич- можно показать. что подобные же соотношения будут иметь место и я других парциальных частот и диагональных нулевых приближений, менно

$$B_2 M_1 = \lambda_1 \lambda_2, \tag{48}$$

$$B_1' M_2' = B_2' M_1' = \lambda_1 \lambda_2, \tag{49}$$

$$E_1 D_2' = E_2 D_1' = \lambda_1 \lambda_2. \tag{50}$$

Применим теперь критерии ρ_1 и ρ_2 для оценки парциальных частот других диагональных нулевых приближений*. Последние, как было

* Наряду с критериями ρ_1 и ρ_2 можно было бы использовать величину $\rho_3 = 1 - \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \frac{|\nu_i - \omega_i|}{\nu_i}$. Однако для сравнения применимости нулевых приближений я данной молекулы более удобен ρ_2. С другой стороны, ρ_3 близко к ρ_1.

показано выше, зависят от рода используемых координат. Лучшее п ближение к действительным значениям частот, естественно, мы полу при применении координат симметрии, а поэтому наши вычисления ли выполнены при введении таких координат.

При переходе от естественных координат к координатам симмет при помощи ортогонального преобразования:

$$q = \vec{S}\xi,$$

уравнения движения (7)—(15) сохранят свой вид для каждого отд ного блока, и мы получим уравнения (35)—(40), в которые войдут в веденные коэффициенты.

Таблица

Экспериментальные и вычисленные частоты $CHCl_3$

Точные значения частот		Приближенные вычисления					
Данные Б. И. Степанова	Новые данные [11]	Парциальная частота B_i, ф-ла (43)	Приближение Ельяшевича и Степанова, ф-ла (36)	Нулевое приближение D_i', ф-ла (37)	Парциальная частота M_i, ф-ла (46)	Парциальная частота B_i', ф-ла (44)	Парциал частота ф-ла (
3020 (A_1)	3040 (A_1)	2936	3033	3479	2978	3051	286
671 (A_1)	667 (A_1)	486	600	523	636	653	47
361 (A_1)	370 (A_1)	402	396	410	525	552	38
1217 (E)	1214 (E)	1208	1217	1183	1145	1273	108
781 (E)	755 (E)	582	775	720	783	927	49
257 (E)	261 (E)	267	295	268	396	423	25
ρ_1		0,92	0,98	0,91	0,92	0,88	0,8
ρ_2		0,09	0,74	0,47	<0	<0	$<$

Таблица

Экспериментальные и вычисленные частоты CF_4

Точные знач. частот		Приближенные вычисления					
Данные Б. И. Степанова	Новые данные [11]	Парциальная частота B_i, ф-ла (43)	Приближение Ельяшевича и Степанова, ф-ла (36)	Нулевое приближение D_i', ф-ла (37)	Парциальная частота M_i, ф-ла (46)	Парциальная частота B_i', ф-ла (44)	Парциал частота ф-ла (
900 (A_1)	904 (A_1)	904	904	904	904	904	90
436 (E)	437 (E)	437	437	437	437	437	43
1265 (F_2)	1277 (F_2)	968	1265	1253	1265	1439	85
625 (F_2)	630 (F_2)	627	634	628	825	934	55
ρ_1		0,88	0,99	0,99	0,92	0,81	0,8
ρ_2		0,27	0,97	0,94	0,04	<0	$<$

В табл. 2 и 3 приведены вычисления для $CHCl_3$ и CF_4*. В пер столбце даны частоты Б. И. Степанова [10], которые подтвержда новыми значениями Плайлера [11] (второй столбец). Рассмотрение да табл. 2 и 3 показывает, что наилучшим нулевым приближением явля естественное нулевое приближение М. А. Ельяшевича и Б. И. Степа достаточно хорошо передающее значение частот и дающее для о критериев ρ_1 и ρ_2 значения, близкие к единице. Несколько хуже г

* При вычислениях нами использованы данные Б. И. Степанова [10] для ди ческих коэффициентов; коэффициенты влияния найдены по этим же данным.

т частоты нулевое приближение D'_i. Парциальные частоты B_i и M_i от правильные значения для одних частот и резко отклоняющиеся чения других частот, что видно из малого значения ρ_2. Совсем плохо тоит дело с парциальными частотами B'_i и M'_i (малые значения ρ_1 трицательные значения ρ_2).

Наши вычисления, выполненные для других молекул (например, CBr_4), азывают, что аналогично обстоит дело и в других случаях, за исклю-ием молекул с легкими концевыми атомами. В последнем случае циальные частоты B_i могут быть близки к значениям, даваемым ественным нулевым приближением. Так, для CH_3Cl первые дают $= 0{,}99$, $\rho_2 = 0{,}84$, а вторые — $\rho_1 = 0{,}99$, $\rho_2 = 0{,}87$.

Из изложенного выше следует, что парциальные частоты В. П. Моро-а, вообще говоря, не эквивалентны естественному нулевому приближе-о. Такое заключение можно особенно наглядно продемонстрировать примере двумерного блока. Действительно, пусть в этом случае авдывается приближение М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова. Тогда ≈ 0. Мы будем иметь вообще

$$D_{11} + D_{22} = \lambda_1 + \lambda_2. \tag{52}$$

С другой стороны, при $D_{12} \approx 0$

$$M_1 + B_2 \approx \lambda_1 + \lambda_2. \tag{53}$$

Из (47) и (53) следует

$$\lambda_1 \approx D_{11} \approx M_1 \neq B_1, \quad \lambda_2 \approx D_{22} \approx B_2 \neq M_2{}^*.$$

ким образом, если приближение М. А. Ельяшевича и Б. И. Степа-а оправдывается хорошо, то будет хорошо оправдываться комбинация рциальных частот (43) и (46)**. Из этого следует, что если одна частота редается $\lambda_1 \approx M_1$, то другая должна приближенно передаваться $\lambda_2 \approx B_2$.

Таблица 4

Сравнение опытных и вычисленных частот CCl_4, CBr_4, NO_2

ещество	Точные значения частот		Приближенные вычисления		
	Данные Б. И. Степанова	Новые данные [11]	Приближение Ельяшевича и Степанова, ф-ла (36)	Парциальная частота B_i, ф-ла (43)	Парциальная частота M_i, ф-ла (46)
CCl_4	313 (F_2)	319 (F_2)	307	315	—
	787 (F_2)	773 (F_2)	795	—	792
CBr_4	182 (F_2)	183 (F_2)	177	184	—
	663 (F_2)	669 (F_2)	665	—	663
NO_2*	—	749 [$\gamma^{(A)}$]	753	749	—
	—	1319 [$q^{(A)}$]	1327	—	1327

* Частоты NO_2 приведены из работы [12]; динамические коэффициенты и коэф-циенты влияния использованы по данным [7].

В табл. 4 приведены примеры, показывающие, что указанные выше отношения хорошо оправдываются для ряда молекул.

* Если имеет место $D_{21} \approx 0$, то

$$\lambda_1 \approx D_{11} \approx B_1 \neq M_1, \qquad \lambda_2 \approx D_{22} \approx M_2 \neq B_2.$$

** Легко усмотреть, что в этом случае $E_1 \approx D'_1$ и $E_2 \approx D'_2$.

ВЫВОДЫ

1. Обсужден вопрос о применении парциальных частот и диагонал ных нулевых приближений при решении задачи о вычислении част колебаний в молекуле. Показано, что девяти простейшим уравнения движения соответствуют четыре диагональных нулевых приближени из которых два могут быть истолкованы как парциальные часто $B_i = k_{ii}/t_{ii}$ и $M_i = A_{ii}/\overset{*}{k}_{ii}$. Две другие парциальные частоты B_i' и не соответствуют диагональным нулевым приближениям.

2. Сравнение применимости нулевых приближений и парциальны частот в координатах симметрии при помощи критериев ρ_1 и ρ_2 показывае что наилучшими из них оказывается естественное нулевое приближен М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова. Из этого следует ограниченн применимость метода парциальных частот при решении задачи о колеб ниях.

3. Показано, что в случае двумерного блока: а) произведение корн $\lambda_1 \lambda_2$ равно произведениям нулевых приближений B_1M_2, B_2M_1, $B_1'M$ $B_2'M_1'$, E_1D_2', E_2D_1', б) если приближение М. А. Ельяшевича и Б. И. Степ нова хорошо передает корни уравнения, то оно эквивалентно комбинац парциальных частот типа B_i и M_i.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила 10.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ельяшевич, Журн. физ. химии, 14, 461, 488, 1381, 1940.
2. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 14, 474, 1940; 15, 78, 1941.
3. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, К лебания молекул, тт. I и II, Гостехтеоретиздат, 1949.
4. В. М. Татевский, ЖЭТФ, 15, 445, 1945.
5. Л. С. Маянц, Труды ФИАН, 5, 63, 1950.
6. П. Г. Маслов, Колебания молекул и термодинамические свойства паров ор нических соединений, Диссертация, Л., 1953.
7. В. П. Морозов, Применение метода парциальных частот к вычислению си вых постоянных и термодинамических свойств трехатомных нелинейных мо кул, Диссертация, Ивановский химико-технологический ин-т, 1953.
8. Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов, т. 3, Изд-во АН СС М., 1950.
9. С. П. Стрелков, Введение в теорию колебаний. М.—Л., Гостехтеоретизд 1951.
10. Б. И. Степанов, ЖЭТФ, 15, 43, 1945.
11. E. K. Plyler a. W. S. Benedict, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 47, 20 1951.
12. L. Harris, G. W. King, W. S. Benedict, R. W. B. Pearse, Jour Chem. Phys., 8, 765, 1940.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПРИСАДОК К МАСЛАМ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Ю. С. Заславский, С. Э. Крейн и Р. Н. Шнеерова

Механизм действия антикоррозионных присадок к минеральным мас… до сего времени изучен недостаточно глубоко и полно. Подробное его …чение является одной из важных задач в решении проблемы получе… высококачественных минеральных масел.

Мы поставили перед собой задачу исследовать механизм действия ука…нных присадок при помощи метода радиоактивных индикаторов.

В настоящее время общепризнано, что действие антикоррозионных …садок к минеральным маслам в основном связано с образованием за…тных пленок на поверхности металла [1]. Исследование условий об…ования защитной пленки представляет значительный интерес для …имания механизма действия антикоррозионных присадок.

В связи с субмикроскопической толщиной пленки, наблюдение за ее …азованием крайне затруднено, чем и определяется отсутствие литера…ных данных по этому вопросу. В единственной опубликованной ра…е [2] автор проводил исследования не на металлических поверхно…х, имеющих место в реальных двигателях, а на порошках соответству…их металлов.

Использование радиоактивных индикаторов позволило нам провести …едование условий образования пленки на поверхностях металли…ких пластинок.

В качестве антикоррозионных присадок к минеральным маслам при…яются, главным образом, соединения серы и фосфора.

Для настоящего исследования нами были использованы присадки …рненное масло» и трифенилфосфит, полученные первая на основе …иосеры S^{35}, вторая на основе радиофосфора P^{32}.

Для осернения было использовано масло «автол-10 с. к. о». Масло нагревалось до … С и к нему постепенно при помешивании, небольшими дозами; добавлялось 3% …весу) элементарной серы (содержавшей 0,05% радиосеры S^{35}) с таким расчетом, …ы общее время осернения продолжалось 5,5 час. При этом температура постепенно …шалась до 170° С.

После того как вся сера была введена в масло, последнее в течение еще одного … перемешивалось при 170°С.

По окончании процесса осернения масло выдерживалось в течение 7 суток для …ивания непрореагировавшей серы, после чего проводилась фильтрация масла. …фильтрованном масле содержание серы, по данным анализа, составляло 2,33%.

Синтез трифенилфосфита осуществлялся действием треххлористого радиофосфора …енол по реакции

$$3C_6H_5OH + P^{32}Cl_3 = (C_6H_5O)_3P^{32} + 3HCl,$$

Использовавшийся свежеперегнанный фенол, не содержавший влаги, нагревался …—60° С, после чего к нему постепенно добавлялся треххлористый фосфор. Избы… фенола отгонялся при температуре 240—250°С, с последующим повышением …ературы смеси до 365° С.

Исследования проводились на аппарате Пинкевича, представляющем собой ма…ую баню с подогревом, в которой устанавливаются восемь пробирок с испытуе… маслами. В пробирки периодически погружаются при помощи кривошипно…йного механизма металлические пластинки (ГОСТ 5162-49).

Исходя из необходимости применять пластинки, размер которых позволял бы …одить измерения радиоактивности на поверхности пластинок торцевым счетчиком

ТМ-20, исследования проводились с некоторыми изменениями против ГОСТ 5162-4 размер пластинок 10 × 10 мм; размер пробирок 20 × 210 мм; количество м сла, заливаемого в пробирки, 17 г.

Указанные размеры пробирок и количество масла были приняты с целью с хранения соотношения между длительностью пребывания пластинок в масле и на в духе, предусмотренного при работе аппарата по ГОСТ 5162-49.

При проведении каждого опыта аппарат работал в течение 10 час. при заданн температуре испытуемого масла. Через определенные промежутки времени пластин вынимались из прибора, промывались в бензоле, высушивались и измерялась ради активность на их поверхности.

Для пересчета данных радиометрических замеров в весовые показатели, с учето распада применявшихся радиоизотопов, были изготовлены эталонные растворы, н носившиеся в виде капель на поверхность контрольной пластины. Измерение ради активности пластины с эталоном производилось периодически после испарения жи кой фазы, что позволяло избежать погрешностей, связанных с самопоглощением и лучения.

Точность количественного определения составляла при удельных активност применявшихся радиоизотопов 10^{-7} — 10^{-8} г.

Исследование проводилось с использованием двух образцов масе авиамасла МК-22 с 0,5% присадки осерненное масло и того же ма ла с 0,5% присадки трифенилфосфит. Опыты проводились при различны температурах масла: 90, 110, 140, 170, 200 и 220°С на пластинах из свинца стали-3 и свинцовистой бронзы (С-30).

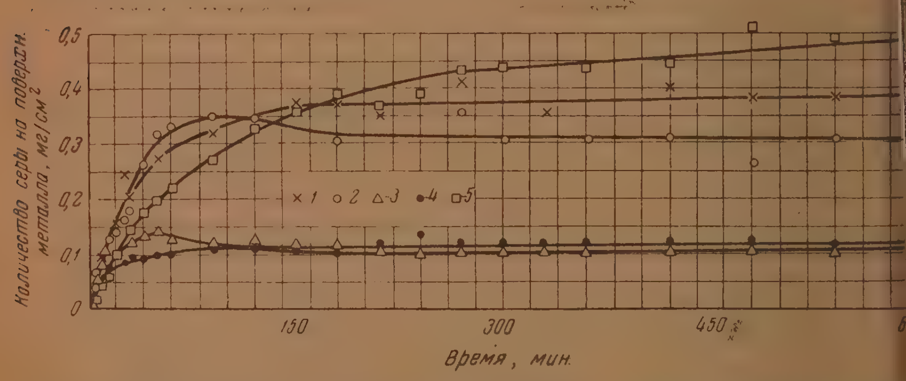


Рис. 1. Опыты на масле МК-22 + 0,5% осерненного масла при различных темпе ратурах масла (пластины из свинцовистой бронзы): *1* — 140° С; *2* — 170° С; *3* — 185° С *4* — 200° С; *5* — 110° С

При проведении всех опытов имело место накопление основных ком понентов исследовавшихся антикоррозионных присадок (серы или фосфора на поверхности металла.

На рис. 1—4 показаны типичные результаты опытов. На рис. 1 при ведены результаты опытов со свинцовистой бронзой в масле с присад кой осерненное масло; на рис. 2—4 приведены результаты опытов с раз ными металлами (свинцом, свинцовистой бронзой и сталью) в масле с при садкой трифенилфосфит.

Как видно из рис. 1—4, примененная методика исследования позво лила определить кинетику образования пленки на поверхности металла.

Кривые, отражающие образование пленки с течением времени, по казывают, что пленка сначала интенсивно нарастает, а затем стабилизи руется. Абсолютное же количество образующейся пленки различно дл разных металлов, как это видно из рис. 1—4.

Из рис. 1—4 видно, что температура масла влияет как на кинетик образования пленки, так и на максимальное количество пленки, обра зующейся на пластинках из разных металлов. Например, из данны рис. 2—4 видно, что с ростом температуры масла скорость образовани

0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
•-1
o-2
×-3
150
300
450
600
750
Время, мин.

Рис. 2. Опыты на масле МК-22 + 0,5% трифенилфосфита при температуре масла 110° С: *1* — пластина из стали; *2* — пластина из свинцовистой бронзы; *3* — пластина из свинца

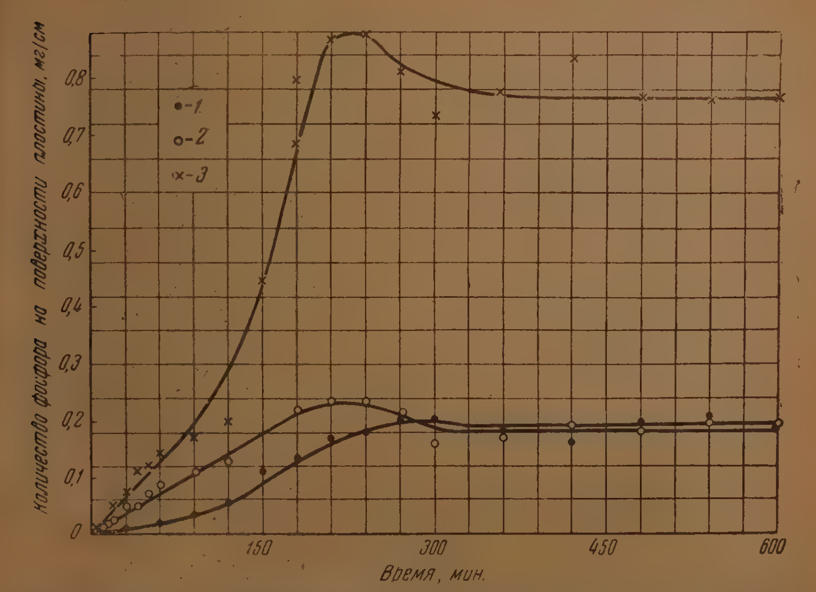


Рис 3. Опыты на масле МК-22 + 0,5% трифенилфосфита при температуре масла 140° С; *1* — пластина из стали; *2* — пластина из свинцовистой бронзы; *3* — пластина из свинца

пленки присадкой трифенилфосфит резко возрастает, а максимальн количество образующейся пленки уменьшается.

Влияние температуры масла на максимальное количество пленки, о разующейся на пластинках из разных металлов, показано на рис. 5 и

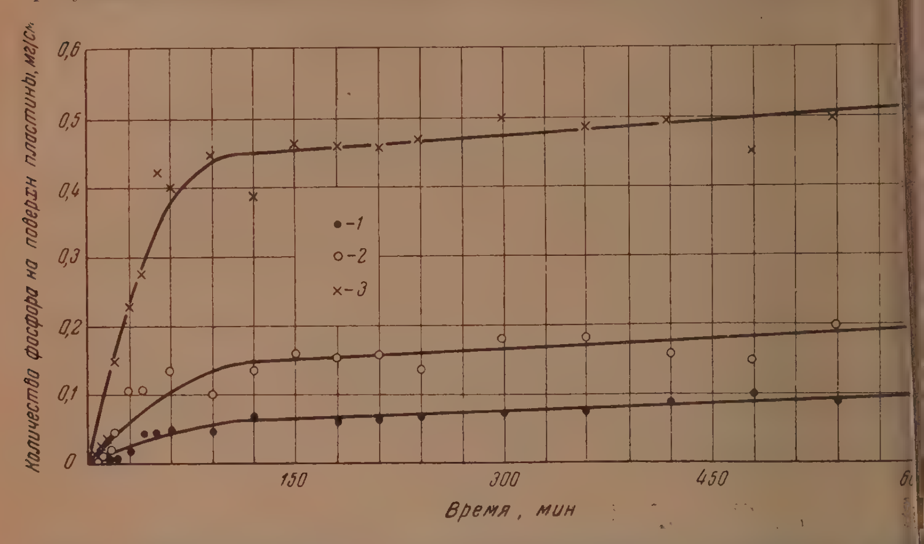


Рис. 4. Опыты на масле МК-22 + 0,5% трифенилфосфита при температуре масла 170° С: *1* — пластина из стали; *2* — пластина из свинцовистой бронзы; *3* — пластина из свинца

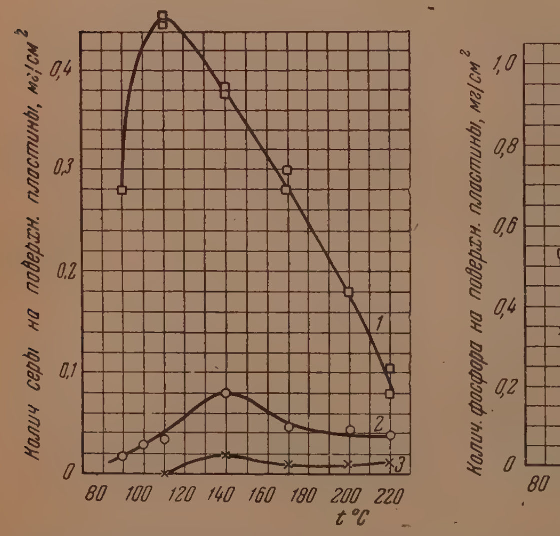


Рис. 5. Осерненное масло: *1* — свинцовистая бронза; *2* — свинец; *3* — сталь

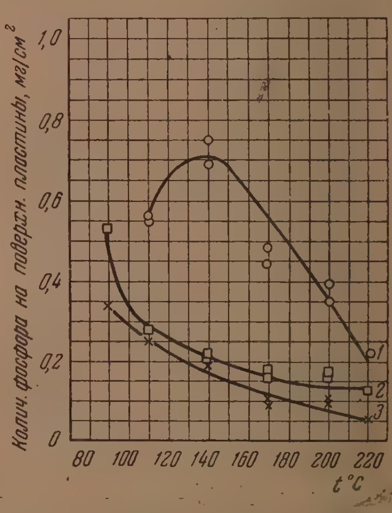


Рис. 6. Трифенилфосфит: *1* — свинец; *2* — свинцовистая бронза; *3* — сталь

Опыты, проведенные при различных температурах на масле с присадкой осерненное масло на пластинках из красной меди, позволили установить температурную зависимость, приведенную на рис. 7. Сравнение рис. 5 и 7 показывает, что температурная зависимость образования плен-

ки присадкой осерненное масло на свинцовистой бронзе весьма сходна по своему характеру с температурной зависимостью образования пленки на чистой меди.

Для проверки влияния концентрации присадки в масле на кинетику образования пленки были проведены опыты с маслом, содержавшим 0,1, 0,5 и 1,0% присадки осерненное масло. Типичные результаты приведены на рис. 8. Во всех опытах с ростом концентрации присадки в масле увеличилось количество образовавшейся пленки.

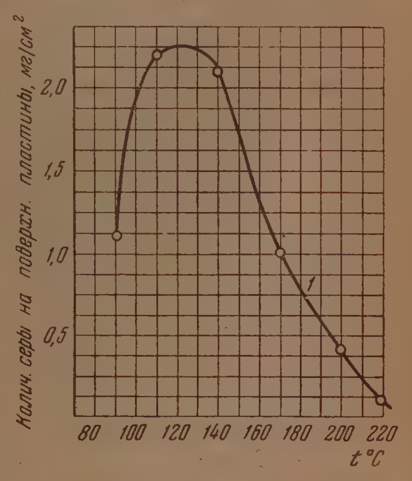


Рис. 7. Осерненное масло: *1* — красная медь

Для более полного и глубокого понимания процессов, имеющих место в условиях, при которых присадка в масле образует пленку на поверхности металла, нами были проведены дополнительные опыты.

1. Пластинки из свинца и свинцовистой бронзы работали в аппарате Пинкевича на масле с 1% присадки осерненное масло в течение 3 час. После промывки и просушки с пластинок последовательно снимались микрослои металла и измерялась радиоактивность поверхности пластин. Результаты этих опытов приведены на рис. 9, из которого видно, что имеет место диффузия серы в глубь металла, причем глубина диффузии и количество продиффундировавшей серы зависят от характера металла.

2. Радиоактивная пластинка из стали (содержащей Fe^{59}) работала в аппарате Пинкевича в течение 10 час. на масле МК-22 с 0,5% обычной

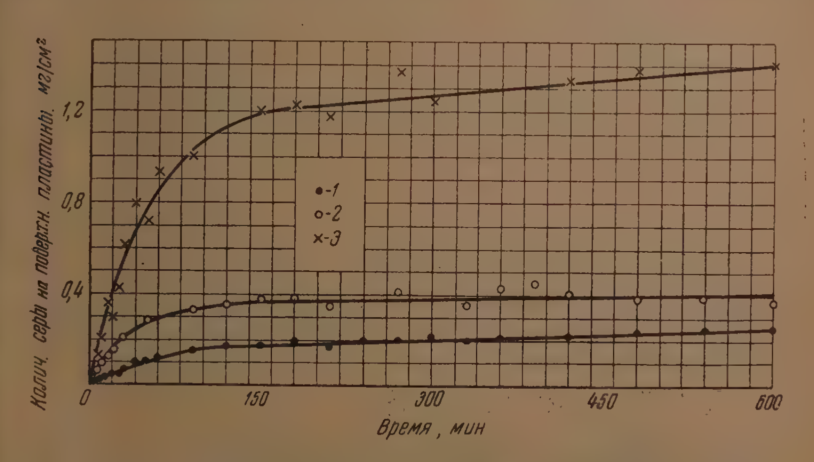


Рис. 8. Опыты на масле МК-22 с различными количествами осерненного масла при температуре 140° С (пластина из свинцовистой бронзы): *1* — 1% осерненного масла *2* — 0,5% осерненного масла; *3* — 0,1% осерненного масла

нерадиоактивной) присадки осерненное масло при температуре 200°С. По мере работы аппарата периодически определялось изменение радиоактивности масла, приведенное на рис. 10. Как видно из рис. 10, при ра-

боте стальной пластинки в аппарате Пинкевича имел место перехо металла в масло, что подтверждает наличие химического взаимодействи между ними.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установленное накопление основных компонентов исследовавшихс присадок — серы или фосфора — на поверхностях металлов показывает что пленка, возникающая на поверхности металла при работе масла антикоррозионной присадкой, образуется основным компонентом присадки.

Проведенные эксперименты показали что на кинетику образовани пленок влияют металл поверхности, температура масла, характер присадки и ее концентрация в масле.

Рассмотрение всех полученных экспериментальных данных позволяе утверждать, что образование антикоррозионными присадками пленок на

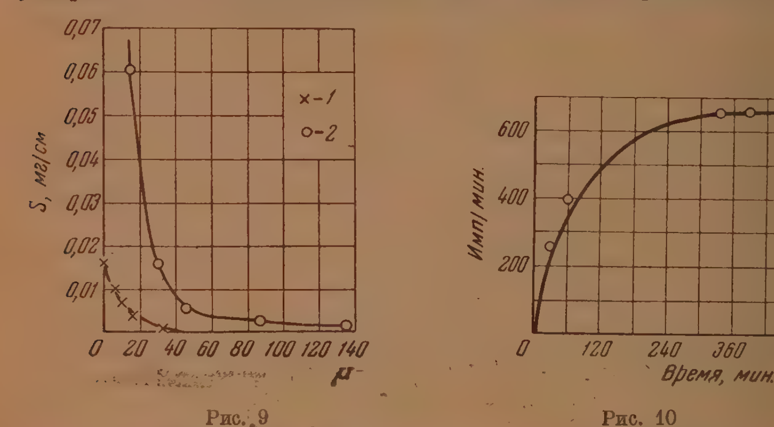


Рис. 9 Рис. 10

Рис. 9. Глубина диффузии серы в глубь пластины после работы на аппарате Пинкевича на масле МК-22 + 1% осерненного масла при температуре 140° С в течение 8 час.: *1* — пластина из свинца; *2* — пластина из свинцовистой бронзы

Рис. 10. Изменение радиоактивности масла МК-22 + 0,5% осерненного масла при работе его на аппарате Пинкевича с радиоактивной стальной пластинкой при температуре масла 200° С

поверхностях металлов представляет сочетание как процессов адсорбции, так и химического взаимодействия между поверхностью металла и основным компонентом присадки.

Повидимому, при относительно низких температурах масла преобладают адсорбционные процессы, а при высоких температурах — химическое взаимодействие. Вместе с тем имеет место проникновение основного компонента присадки в глубь металла.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика исследования образования антикоррозионными присадками пленок на поверхностях металла.

2. Доказано, что пленка образуется с участием основного компонента антикоррозионной присадки — серы или фосфора.

3. Показаны зависимости образования защитной пленки от времени, температуры масла, концентрации присадки в масле и металла поверхности.

4. Показан сложный характер образования пленок в связи с наличием как процессов адсорбции, так и химического взаимодействия между

рисадкой и металлом. Можно предположить, что при низких темпера-
урах масла преобладают адсорбционные процессы, а при высоких
емпературах — химическое взаимодействие.

5. Показано, что имеет место проникновение серы в глубь металла и
ереход металла в масло в результате химического взаимодействия между
ими.

Поступила
11. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн и Б. В. Лосиков, Химия минеральных масел, Гостоптехиздат, 1951.
. Б. В. Лосиков, Нефтяное хозяйство, 5, 61, 1954.

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ИОНА ФТОРСУЛЬФОНАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

И. Г. Рысс и Т. А. Грибанова

Фторсульфоновая кислота HSO_3F отличается от хлорсульфоновой большей устойчивостью при нагревании и, в особенности, при действии воды. При смешении серной и плавиковой кислот образуется некоторое количество фторсульфоновой кислоты [1, 2].

Еще резче отличается устойчивость солей этих кислот. Упомянуто [3] существование NH_4SO_3Cl; описаны [4] соответствующие по составу хлорпиросульфонатам соединения $NaCl \cdot (SO_3)_2$ и $NH_4Cl \cdot (SO_3)_2$, полученные присоединением серного ангидрида к твердым хлоридам. Эти вещества малоустойчивы и бурно разлагаются водой. Фторсульфонаты подвергаются лишь медленному гидролизу, и многие из них могут быть выделены из водных растворов.

Для фторсульфонатов можно написать «классические» структурные формулы, но свойства этих соединений, как и монофтор- и дифторфосфатов, ближе соответствуют оксофторкомплексам. Различие свойств фторсульфонатов и хлорсульфонатов вполне аналогично резкому различию фтор- и хлоркомплексов многих других элементов, в частности легких — бора, алюминия, кремния и фосфора.

Фторсульфонаты щелочных металлов могут быть выделены и перекристаллизованы из водных растворов [5], еще лучше из щелочных [6]. Так как по условиям равновесия в разбавленных водных растворах может сохраниться только незначительная концентрация иона SO_3F', а в щелочной среде он должен разлагаться количественно, то устойчивость фторсульфонатов в растворах вызвана кинетическими условиями. Скорость гидролиза SO_3F' не изучалась количественно; известно только, что в кислой среде этот процесс ускоряется [5, 6].

Материалы. Синтезированный нами фторсульфонат калия имел состав, близкий к теоретическому. Соль не содержала определимых примесей SO''_4, F' и J' и влаги и была строго нейтральной. Не содержащий примеси карбоната титрованный раствор едкого натра был получен реакцией двойного обмена раствора гидроокиси бария с незначительным избытком сульфата натрия.

Колебания температуры в термостате не превышали $\pm 0{,}07°$; нормальные термометры были проверены по точкам замерзания и кипения воды и точкам перехода кристаллогидратов сульфата и тиосульфата натрия. При калибровании и измерении температуры вносились поправки на выступающий столбик.

Проведение опытов. Взвешенный в плотно закрытой колбе разбавленный раствор щелочи известной концентрации выдерживался в термостате до достижения им постоянной заданной температуры. Затем в колбу вносилась взятая в широкой тонкостенной трубке навеска фторсульфоната, и смесь энергично взбалтывалась для быстрого растворения фторсульфоната, после чего отбиралась первая проба.

Отобранные через определенные промежутки времени пробы раствора (около 10 г) вносились в предварительно взвешенные и охлажденные во льду колбы с плотными пробками (предохранение от поглощения углекислого газа воздуха). После определения веса пробы взвешиванием колбы с пробой раствор титровался из микробюретки в присутствии фенолфталеина 0,1 N HCl.

Расчет результатов. Введем обозначения: a и M — навеска и молекулярный вес фторсульфоната; P — начальный общий вес раствора; m — вес отобранной пробы раствора в граммах, b — начальное количество миллимолей NaOH во всем растворе, V и N — объем (в миллилитрах) и нормальность HCl, израсходованной на титрование; x — процент фторсульфоната, не разложившегося к моменту времени ϑ; x_0 — количество фторсульфоната в процентах в начале отсчета времени.

Количество мг-ионов SO_3F', отобранное в каждую пробу (без учета разложения рсульфоната), равно $\frac{a}{M} \frac{m}{P}$. Так как стехиометрическое уравнение разложения фторьфоната имеет вид $SO_3F' + 2OH' = SO''_4 + F' + H_2O$, то количество разложивхся в пробе миллимолей фторсульфоната равно

$$\frac{1}{2}\left(b\frac{m}{P} - VN\right)$$

$$x = 100\left(1 - \frac{bM}{2a} + \frac{V}{m}\frac{MPN}{2a}\right).$$

Результаты измерений. Первые же опыты показали, что, смотря на большое относительное изменение концентрации OH' в тение опыта, $\lg x$ (x — процент неразложившегося фторсульфоната) явется прямолинейной функцией длительности опыта. В опытах с различй начальной концентрацией SO_3F' для прямых $\lg x = f(\vartheta)$, где ϑ — время ительность) реакции в минутах от начала опыта, угловой коэффиент остается одним и тем же. Следовательно, скорость реакции зависит от концентрации OH' и прямо пропорциональна первой стени концентрации SO_3F'. Кинетическое уравнение имеет вид

$$\ln x = \ln x_0 - k\vartheta$$

и

$$\lg x = \lg x_0 - 0{,}4343\ k\vartheta = \lg x_0 - k'\vartheta. \quad (1)$$

Наблюдаемая скорость реакции, по крайней мере, при низких конценциях OH', определяется скоростью гидролиза SO_3F'. Это подтверждено измерениями скорости гидролиза фторсульфоната (см. ниже).

Не исключена возможность того, что в щелочной среде протекают два раллельных процесса, и скорость реакции

$$v = k[SO_3F'] + k_1[SO_3F'][OH'], \quad (2)$$

при низких концентрациях OH' второй член пренебрежимо мал по сравнию с первым. Проверка этого предположения потребует постановки ытов с более концентрированными растворами хорошо створимого фторсульфоната трия, так как иначе слишм велика роль ошибки тиования избытка щелочи.

Для определения энергии тивации были проведены мерения скорости реакции и пяти температурах.

В каждом опыте отбирась шесть — семь проб расора с интервалами в 30 или мин. Значения k' и $\lg x_0$ я каждого опыта вычислясь методом наименьших адратов. Отклонения отльных значений $\lg x$ от вычисленных по найденным средним величинам k' и $\lg x_0$ не превышали зываемых ошибкой титрования $\Delta V = 0{,}03$ мл, а в большинстве слуев соответствовали $\Delta V = 0{,}01$ мл.

Величины констант скорости разложения иона фторсульфоната в слабощелочных растворах при разных температурах

Температура, °C	Начальная моляльность фторсульфоната	$k' \cdot 10^4 = 0{,}4343\ k \cdot 10^4$
40,08	0,0730	0,210
40,08	0,1500	0,210
50,24	0,136	0,653
60,15	0,0507	1,56
60,15	0,1011	1,54
70,22	0,025	2,84
70,22	0,050	2,73
80,28	0,0125	6,07
80,28	0,0260	5,88

Условия опытов и найденные средние значения k' приведены в таблице. чальная моляльность щелочи в каждом опыте была близка к 0,01.

Из средних значений k' для каждой из температур методом наименьших квадратов вычислены коэффициенты уравнения

$$\lg k' = -\frac{[illegible]}{T} + 7,88.$$

Максимальное отклонение вычисляемого по этому уравнению значения $\lg k'$ от опытного равно [illegible]. Теплота активации реакции равна 17,9 ккал.

Исходя из выводимого теорией переходного состояния [7] соотношения между константой скорости и теплотой и энтропией активации ΔS

$$k_{\text{скорости}} = e\frac{kT}{h}\exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{E}{RT}\right),$$

можно вычислить, что энтропия активации реакции близка к —3[illegible] кал·град.$^{-1}$, т. е. разложение иона фторсульфоната относится к числу «медленных» реакций.

В литературе неоднократно отмечалось кристаллохимическое сходство фторсульфонатов и тетрафторборатов, вызванное близостью размеров одинаково заряженных тетраэдрических анионов SO_3F' и BF_4'. Описанные выше результаты показывают, что значительное сходство проявляется и в кинетике разложения этих ионов: в обоих случаях разложение протекает через стадию гидролиза и катализируется ионами водорода; близки и величины теплоты и энтропии активации обоих процессов. Как показано ранее одним из нас [8], для константы скорости разложения BF_4' в разбавленных растворах пригодно уравнение

$$\lg k'_{\text{мин.}^{-1}} = -\frac{3730}{T} + 7,11.$$

Из него следует, что теплота активации равна 17,1 ккал, а энтропия активации близка к —33 кал·град.$^{-1}$.

Близость величин энтропий активации реакций позволяет сделать предположение о сходстве переходных состояний. Процесс активации, вероятно, заключается в ослаблении связи центральных атомов с атомами фтора:

$$BF'_{4\,\text{гидрат}} \rightleftarrows BF_3F'_{\text{гидрат}},$$
$$SO_3F'_{\text{гидрат}} \rightleftarrows SO_3F'_{\text{гидрат}},$$

или, другими словами, в присоединении одной из молекул воды гидратных оболочек с образованием

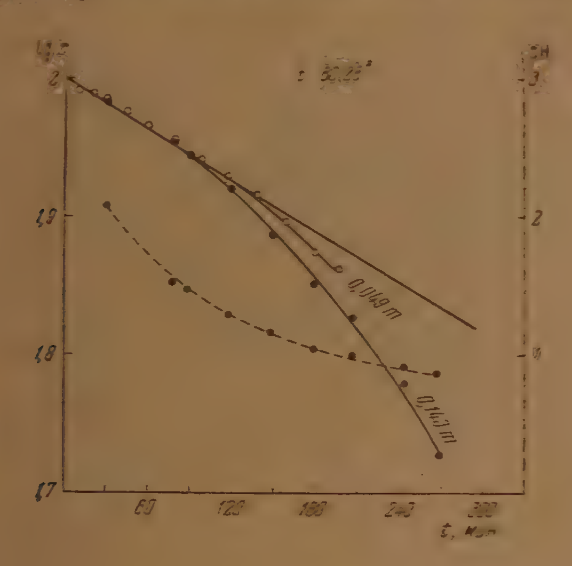
```
F     F...H          ⁻O      F...H
 \ ⁻ /      \          \ ++ /      \
  B          O   и       S          O
 /  \       /           /  \       /
F    F...H           ⁻O     O⁻...H
```

Скорость гидролиза иона фторсульфоната при 8[illegible],2°. В этих опытах навеска фторсульфоната калия вносилась в термостатированный пластмассовый сосуд с нагретой водой. Отобранные через определенные промежутки времени пробы раствора титровались [illegible] N NaOH из микробюретки. В части проб определялся pH растворов при комнатной температуре. Так как диссоциация HF в значительной мере подавлена и pH в основном определяется диссоциацией образующейся серной кислоты, то зависимость pH от температуры не могла быть существенной.

Протекание гидролиза во времени для 0,049 и 0,143 моляльных растворов фторсульфоната калия представлено на полулогарифмической шкале на рисунке, на котором нанесена прямая, изображающая скорость разложения SO_3F' в слабо щелочном растворе при той же температуре, а так-

е и измеренные значения pH 0,143 моляльного раствора (правая орди-ната — пунктирная кривая).

В начале каждого опыта скорость гидролиза равна скорости разложения фторсульфоната в слабо щелочной среде: по мере вызываемого гидролизом снижения pH раствора наблюдается резкое ускорение гидролиза — процесс катализируется ионами водорода, как это наблюдалось в [S] и ри гидролизе BF_4.



Повидимому, скорость реакции в этом случае может быть выражена уравнением

$$-\frac{d[SO_3F']}{d\vartheta} = k[SO_3F'] + k_2[SO_3F'][H^{\cdot}]. \qquad (3)$$

Попытки вычислить среднее значение k_2 путем выражения зависимости $[H^{\cdot}]$ от начальной концентрации фторсульфоната и x, решения дифференциального уравнения и построения прямолинейной анаморфозы не привели к успеху, так как даже при упрощающих предположениях (пренебрежение диссоциацией HF и отклонениями от законов идеальных растворов) выводится слишком сложное выражение:

$$\vartheta = \frac{1}{k + k_2 c_0} \ln \frac{1 + (k_2 c_0 (1 - x)/k)}{x}$$

е c_0 — начальная концентрация фторсульфоната), в которое неизвестное k_2 дважды входит слагаемым.

Приближенное значение k_2 можно оценить при помощи графического дифференцирования кривых $x = f(\vartheta)$ и использования известных величин концентрации SO_3F' и $H^{\cdot}$ в тот же момент времени и величины k. Легко показать, что можно воспользоваться и кривыми рисунка. Почленно разделив уравнение (3) на начальную концентрацию SO_3F' и введя, как ше, долю неразложенного фторсульфоната (x), можно придать уравнению (3) вид

$$-\frac{dx}{d\vartheta} = kx + k_2 x [H^{\cdot}]. \qquad (4)$$

Преобразованием уравнения (4) получаем

$$k_2 = -\left(\frac{1}{x}\frac{dx}{d\vartheta} + k\right)\frac{1}{[H^{\cdot}]} = -\left(2{,}303\frac{d\lg x}{d\vartheta} + k\right)\frac{1}{[H^{\cdot}]} =$$

$$= -2{,}303\left(\frac{d\lg x}{d\vartheta} + k'\right)\frac{1}{[H^{\cdot}]}.$$

Найдено, что величины k_2 колеблются в пределах от 0,007 … 0,016 мин.$^{-1}$·моль$^{-1}$·л, т. е. численное значение k_2 в 5—12 раз больше, че… для k.

ВЫВОДЫ

1. Разложение иона фторсульфоната в слабо щелочных раствор… протекает через стадию гидролиза и описывается кинетическим уравн… нием реакций первого порядка.

Величины теплоты и энтропии активации равны 17,9 ккал и —31 ка… град$^{-1}$.

2. Гидролиз фторсульфоната первоначально протекает с такой ж… скоростью, как и в слабощелочной среде. В дальнейшем наблюдаетс… автокатализ ионами водорода. Найдено приближенное значение конста… ты скорости катализа ионами водорода при 80,28°.

3. Близость кинетических характеристик разложения тетраэдрич… ских ионов SO_3F' и BF_4' позволяет предполагать сходство механизмо… активации процессов гидролиза их.

Днепропетровский институт инженеров железнодорожного транспорта.
Днепропетровский металлургический институт

Поступила
12. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Traube, E. Reubke, Ber., 54, 1618, 1921.
2. W. Lange, Zs. anorg. allg. Chem., 215, 321, 1933.
3. N. V. Sidgwick, The Chemical Elements and Their Compounds, vol. 2, 936, 195…
4. W. Traube, Ber., 46, 2513, 1913.
5. W. Traube, Ber., 46, 2525, 1913.
6. W. Traube, J. Hoerentz, F. Wunderlich. Ber., 52, 1272, 191…
7. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скорост… реакций, ИИЛ, 1948.
8. И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая, Бюллетень ВХО им. Менделеев… № 9, 37, 1940; Журн. физ. химии, 21, 549, 1947.

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин

Явления, наблюдаемые при электровосстановлении анионов, в общем чае отличаются от явлений, свойственных процессам восстановления ионов и нейтральных молекул, что связано в первую очередь с элекстатическим отталкиванием анионов от катода, когда он несет отриельный заряд. При этом возможны два случая протекания процессов становления анионов:

1. Анионы начинают восстанавливаться при достаточно отрицатель- значениях потенциала, когда поверхность электрода заряжена отательно (относительно трудно восстанавливаемые анионы).

2. Восстановление анионов начинается при таких потенциалах, при орых поверхность электрода заряжена положительно (легко воссталиваемые анионы).

Первый случай имеет место, например, для анионов NO_2^-, NO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, арата и малеината. Особенности, проявляющиеся в этом случае, заключаются в иге потенциалов восстановления этих ионов на ртутном электроде в положитель- сторону в присутствии многозарядных катионов [1—8].

Для объяснения этого явления Я. Гейровский и другие [2—4] предполагали обраание ионных пар из посторонних катионов и восстанавливаемых анионов. Такие ные пары, по мнению Гейровского, легче приближаются к отрицательно заряжен- поверхности электрода, так как несут положительный заряд; тем самым облегся восстановление анионов.

Более общее объяснение особенностей, проявляющихся при восстановлении тру- восстанавливаемых анионов, было дано А. Н. Фрумкиным [9], который показал, для этого можно использовать представление о замедленности стадии разряда она. С этой точки зрения, затруднение восстановления анионов на отрицательно иженной поверхности электрода связано с понижением в этом случае поверхностной центрации анионов по сравнению с их объемной концентрацией. Облегчение про- а в присутствии многозарядных катионов объясняется сдвигом ψ_1-потенциала их условиях в положительную сторону. При достаточно высоком заряде катионов яду с общим повышением концентрации анионов в двойном слое возможно и обраание ионных пар из адсорбированных катионов и анионов. Непосредственное экс- иментальное доказательство перехода значений ψ_1-потенциала от отрицательных оложительным в присутствии многозарядных катионов было дано в работе А. Ворсиной и А. Н. Фрумкина [10].

На особенности протекания реакции восстановления во втором случае (легко вос- авливаемые анионы) впервые обратила внимание Т. А. Крюкова [11], обнаружив- падение тока на поляризационных кривых восстановления персульфат-аниона ртутном капельном электроде в случае, если общая концентрация электролита не вышает 0,1 *N*. Эти особенности были объяснены Т. А. Крюковой влиянием электри- кого поля зарядов поверхности электрода на поверхностную концентрацию $S_2O_8^{2-}$ онов. Падение тока на $I - \varphi$ кривой при таком объяснении связывалось с переза- кой поверхности при прохождении через точку нулевого заряда электрода.

Наличие специфических минимумов тока на поляризационных кривых свойст- но не только процессу восстановления $S_2O_8^{2-}$-аниона, но имеет место и при восста- лении ряда других анионов. Так, уже в более ранней литературе по аналитической ии имелись указания на аномальную форму поляризационных кривых при восста- лении роданистых комплексных анионов кобальта и никеля [12, 13], а также пери- тов [14]. В этих работах, однако, отсутствовало объяснение наблюдаемых явлений проводилось различия между ними и обычными полярографическими максимумами. чительное число посвященных этому вопросу исследований появилось после работы А. Крюковой. Г. Лайтинен и Е. Онштотт [15] наблюдали минимумы на поляриза- нных кривых восстановления $PtCl_4^{2-}$-аниона; они объясняют их десорбцией анионов

с поверхности электрода при потенциалах в области спада тока, последующий под
кривых при еще более отрицательных потенциалах — восстановлением неадсорби
ванных анионов. Примерами анионов, начинающих восстанавливаться при достато
положительных потенциалах и дающих характерные минимумы тока на поляр
ционных кривых, являются также ионы $Pt(NO_2)_4^{2-}$ [16], ClO_2^- [17], пирофосфат
комплексные ионы меди [18], тетратионат [19] и др.

Следует отметить, что в случае восстановления катионов перезарядка поверхно
также оказывает существенное влияние на течение процесса, как это было пока
Я. М. Колотыркиным и Л. А. Медведевой [20] на примере восстановления иона во
рода на Pb, Cd и Tl электродах. В этом случае, однако, наблюдаемые явления отли
от таковых для анионов [21].

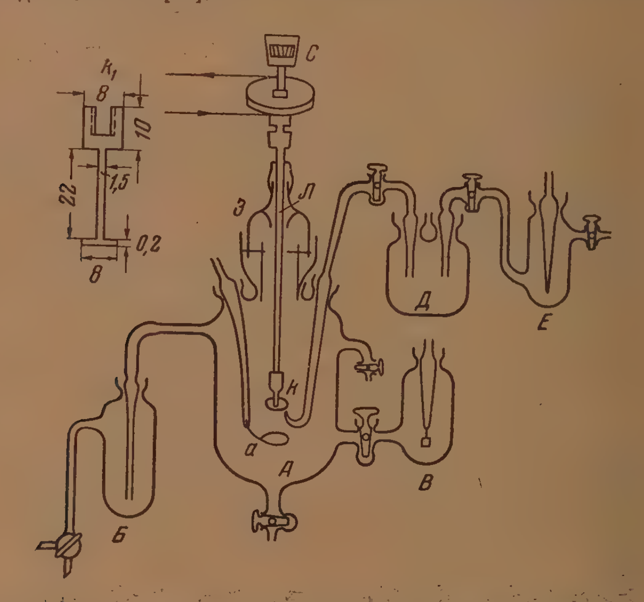


Рис. 1. Прибор для измерений на вращающемся электроде и электрод к нему

В настоящей работе исследовано восстановление ряда легко восстан
ливаемых анионов на ртутном электроде. Часть данных этой работы
ла опубликована ранее [21—23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась на установках с вращающимся медным амальгамирован
электродом и с ртутным капельным электродом. Измерения на вращающемся элект
де производились в ячейке, изображенной на рис. 1. Помещенный в боковой со
Б исследуемый раствор после продувания его водородом в течение одного часа п
качивался в центральную ячейку *А*, в которой находился навинченный на сталь
стержень *Л* медный дисковый амальгамированный электрод *k* *. Стержень *Л* был
крыт стеклянной трубочкой от колпачка ртутного затвора *З*. После перекачива
раствора в ячейку *А* (до полного покрытия обеих сторон диска) электрод *k* подв
гался катодной поляризации током 5 — $10 \cdot 10^{-4}$ А в течение 5—10 мин., причем

* Амальгамирование навинченного на стержень *Л* электрода, предварите
очищенного погружением на несколько секунд в концентрированную азотную кисло
производилось путем катодной поляризации его в отдельном стаканчике с подкис
ным азотной кислотой (1 : 1000) 1%-ным раствором $Hg_2(NO_3)_2$ током $2 \cdot 10^{-4}$ А в тече
2 мин. Анодом при амальгамировании служил платиновый электрод. Амальгам
ванный электрод тщательно ополаскивался водой, после чего собирался прибор
работы. В работе применялись два электрода k_1 и k_2 с площадями нижней поверхно
дисков 0,50 и 0,126 см², один из которых изображен на рис. 1.

служил платиновый электрод в ячейке B *. Затем часть раствора из ячейки ивалась через край таким образом, чтобы только нижняя поверхность дискового трода оставалась погруженной в раствор, пропускание водорода прекращалось, ковый электрод при помощи мотора приводился во вращение (скорость вращения еделялась счетчиком числа оборотов C, который одновременно служил для подачи ряжения на электрод k), и производилось измерение поляризационной кривой. роцессе измерения катодом являлся дисковый электрод, анодом — платиновое ьцо a. Сила тока регистрировалась миллиамперметром, потенциал определялся отительно нормального каломельного электрода E. В боковом сосуде $Д$ находился тот раствор, что и в ячейке A. Все измерения велись при температуре $23 \pm 2°$ С.

В ряде случаев на кривых, измеренных в разбавленных растворах, людается, как уже было указано, падение тока после достижения им оторого предельного значения. В этих случаях измерение непрерывной вой представляло некоторые трудности, так как в области падения тока роцессе измерения имел место «проскок» части кривой: непрерывное личение напряжения после достижения некоторой максимальной силы а привсдило к резкому сдвигу потенциала и резкому падению тока. и снятии кривой в обратном направлении, от бо́льших поляризаций еньшим, после достижения некоторого минимального значения силы а происходил резкий подъем тока и сдвиг потенциала в положительную рону. Это явление носит общий характер при поляризационных изрениях, если на поляризационной кривой имеются максимум и минии силы тока и сопротивление цепи достаточно велико, как это обычно еет место в случае разбавленных растворов. Причины его возникновеи были разобраны А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем [24] в связи с смотрением так называемых полярографических максимумов. Для ерения $I-\varphi$ кривой в интервале между максимумом и минимумом си тока необходимо по возможности снизить сопротивление в цепи, при ощи которой производится наложение напряжения на электрод.

Ячейка для измерения поляризационных кривых на ртутном капельном электробыла подобна описанной ранее [25]. Константы капилляра с круглым сечением: рость вытекания ртути $m=0,864$ мг/сек, период капания τ, измеренный в растворе N KCl при потенциале —0,40 V (нормальный каломельный электрод) — 5 сек. енциал ртутной капли измерялся относительно нормального каломельного электа с точностью от 2 до 5 mV. Сила тока определялась при помощи зеркального гальометра завода «Эталон» с максимальной чувствительностью $4,6 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Изения в растворах $K_2S_2O_8$ и $K_3Fe(CN)_6$ проводились в атмосфере водорода, во всех льных случаях при работе с капельным электродом растворы насыщались азотом, которого предварительно были удалены следы кислорода пропусканием через нагре до 100°C печь с силикагелем, на который была нанесена восстановленная мелкоперсная медь. Опыты с капельным электродом производились в воздушном термоте при температуре 25 ± 1°C.

В работе применялись тщательно очищенные реактивы: $K_2S_2O_8$, $KMnO_4$, $Fe(CN)_6$, KCl, KBr и Na_2SO_4 были два раза перекристаллизованы из дважды перенной воды (KCl и Na_2SO_4 дополнительно прокалены); KOH— продукт разложения ой амальгамы калия, полученной при электролизе раствора KCl; K_2PtCl_4, $(NH_4)_2IrCl_6$ и $(NH_4)_3RhCl_6$ были предоставлены акад. И. И. Черняевым; $PtCl_6$ приготовлен взаимодействием KCl с H_2PtCl_6, полученной при растворении той платины в царской водке. Растворы K_2HgJ_4 готовились смешением растворов Cl_2 и KJ (взятых в отношении 1 : 4 молям). Остальные реактивы, применявшиеся работе, были однократно перекристаллизованы, ртуть и вода были дважды перены.

Все приведенные ниже поляризационные кривые исправлены на тофона. Выше указывалось, что рабочей площадью вращающегося элекда являлась нижняя поверхность диска. Из-за невозможности довоть уровень раствора всегда до одной и той же высоты нельзя было точсудить о величине площади части электрода, которая была погружена

* При работе с вращающимся электродом использовались растворы, приготовные на воде, имеющей pH 5—5,5. При катодной поляризации достаточно большими тностями тока происходило выделение водорода, в результате чего растворы нелько подщелачивались; после работы pH растворов, определенные при помощи стеянного электрода, были равны 6,5—7.

в раствор. Использовать какие-либо изоляторы для покрытия нерабо
части поверхности электрода было нежелательно, так как в этом слу
в раствор могли попасть загрязнения. Для внесения поправки на из
нение площади электрода в настоящей работе величины токов на крив
измеренных на вращающемся электроде, обычно исправлялись та
образом, чтобы значения предельных токов, соответствующих одина
вым концентрациям восстанавливающегося иона и постоянной скоро
вращения электрода, были одинаковыми. Это исправление, как прав
не превышало 10% от величины измеряемого тока.

Кривые, измеренные на ртутном капельном электроде, обычно б
осложнены полярографическими максимумами. На большинстве ри
ков части кривых, осложненные максимумами, не приводятся.

Электровосстановление персульфат-аниона

Измерения на ртутном капельном электроде в растворах K_2S_2O
присутствии малых количеств постороннего электролита показали,
на поляризационных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$-аниона в этих у
виях наблюдаются специфические минимумы тока. Вопрос о прир
этих минимумов мог быть о
значно решен только при пом
электрода, свободного от недос
ков капельного электрода,
занных с движением поверхно
ртутных капель. С этой целы
работе был применен вращаюш
ся электрод, на котором б
проведена серия измерений.

Рис. 2 иллюстрирует зави
мость формы поляризационной
вой восстановления $S_2O_8^{2-}$-ани
на амальгамированном мед
вращающемся электроде от об
концентрации электролита в р
творе. Подобно тому как это им

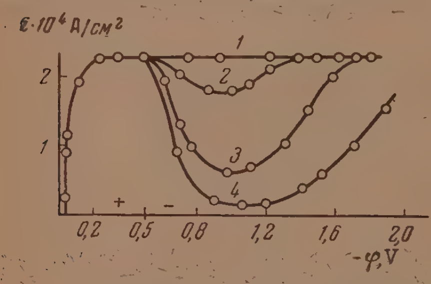


Рис. 2. Влияние постороннего электролита (Na_2SO_4) на восстановление $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ на вращающемся электроде k_1 ($m = 3{,}8$ об./сек.). Концентрации Na_2SO_4: *1* — 1*N*; *2* — 0,1*N*; *3* — 0,008*N* и *4* — 0

место при работе с капельным электродом, на кривых, измерен
на вращающемся электроде, наблюдается специфический мини
тока, причем по мере увеличения концентрации Na_2SO_4 глубина
уменьшается, и при концентрации Na_2SO_4, равной 1*N*, минимум
ностью исчезает. Уже эти данные показывают, что специфические ми
мумы на поляризационных кривых не связаны с особенностями кап
ного электрода.

Вращающийся электрод, кроме того, может быть использован
определения кинетической или диффузионной природы токов в разл
ных частях поляризационной кривой. Для этого необходимо найти
висимость величин этих токов от скорости вращения электрода. На р
3—6 представлено влияние изменения скорости вращения на поля
зационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$-анионов. При измерении
кривых степень погружения электрода в растворе данного состава б
всегда одна и та же, так как при переходе от одной скорости враще
электрода к другой раствор не заменялся каждый раз свежим, а и
рения велись в том же растворе. Поэтому при этих измерениях для
творов определенного состава исключалась трудность, связанная с не
можностью точно фиксировать рабочую площадь электрода, и не тр
валось вносить исправления в величины токов. Данные о величинах
ков на различных участках кривых сведены в табл. 1, в которой I_{d1}—
дельные токи в области кривой до спада, I_{d2}— предельные токи в обла

Таблица 1

...став раствора	Площадь электр. см²	$I_{d_1} \cdot 10^5$ A	$I_{мин} \cdot 10^5$ A	$I_{d_2} \cdot 10^5$ A	m об./сек.	$\frac{I_{d_1} \cdot 10^5}{\sqrt{m}}$	$\frac{I_{d_2} \cdot 10^5}{\sqrt{m}}$
·$10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$	0,126	1,5	0,3	—	0,25	3,00	—
То же	0,126	3,8	0,3	—	1,85	2,79	—
» »	0,126	6,0	0,3	—	4,50	2,83	—
» »	0,126	8,9	0,4	—	9,50	2,89	—
...$0^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ + + $1N$ Na_2SO_4	0,126	4,2	—	—	2,30	2,76	—
То же	0,126	6,0	—	—	4,20	2,92	—
» »	0,126	8,4	—	—	9,00	2,80	—
...$0^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ + ·$10^{-2}N$ Na_2SO_4	0,50	35,0	14,0	36,0	1,50	28,6	29,4
То же	0,50	59,0	14,0	61,0	4,00	29,5	30,5
...$0^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ + 5·$10^{-2}N$ Na_2SO_4	0,50	26,0	—	—	0,90	27,4	—
То же	0,50	42,0	39	—	2,20	28,3	—
» »	0,50	56,0	40	—	3,80	28,7	—

...вой после подъема, $I_{мин}$—минимальные токи и m—скорость вращения ...ктрода.

Из табл. 1 следует, что величины предельных токов пропорциональны ... и, следовательно, определяются скоростью диффузионного процесса, ...о время как значения $I_{мин}$ практически от скорости вращения не

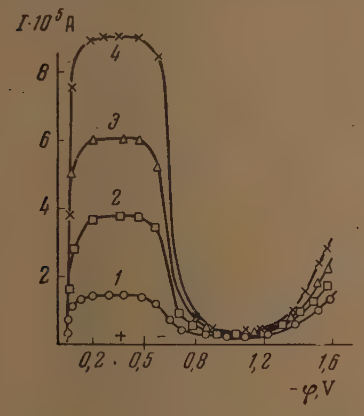


Рис. 3. Зависимость токов восстановления $2 \cdot 10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ от скорости вращения электрода k_2. Число оборотов электрода в секунду: *1* — 0,25; *2* — 1,85; *3* — 4,50 и *4* — 9,50

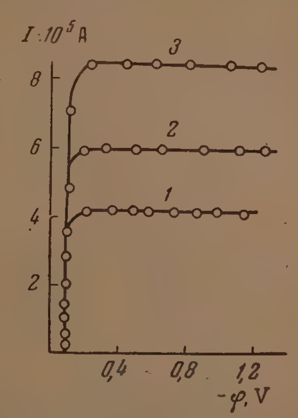


Рис. 4. Зависимость токов восстановления $2 \cdot 10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ + $1N$ Na_2SO_4 от числа m оборотов электрода k_2 в секунду: *1* — 2,30; *2* — 4,20; *3* — 9,00

...исят и, следовательно, определяются скоростью самого электрохими...кого процесса.

То обстоятельство, что специфические особенности капельного элек...да не мешают правильному измерению поляризационных кривых вос...новления $S_2O_8^{2-}$ -аниона, позволило проводить дальнейшие измерения ...этом электроде. Следовало только учесть возможные изменения состава ...творов при измерениях. Специальными опытами было показано, что ...ке длительное (24 часа и более) стояние водных растворов $K_2S_2O_8$ при ком-

натной температуре не приводит к существенным изменениям их состава; поляризационные кривые свежеприготовленных и старых растворов с достаточной точностью совпадают, что согласуется и с данными по кинетике разложения $S_2O_8^{2-}$-аниона в водных растворах [26]. Изменения в кривых наблюдаются после длительного нахождения растворов персуль-

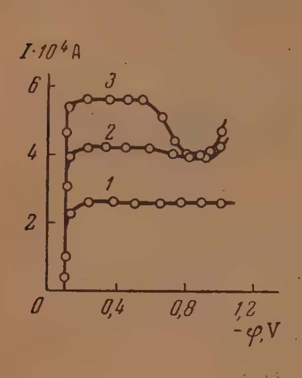


Рис. 5

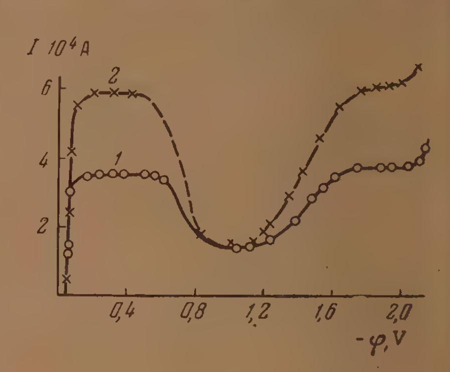


Рис. 6

Рис. 5. Изменение $I - \varphi$ кривой восстановления $5 \cdot 10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$ + 0,45N Na_2SO_4 на вращающемся электроде k_1 при изменении скорости вращения электрода от 0,9 об./сек. (1) до 2,2 об./сек. (2) и 3,8 об./сек. (3)

Рис. 6. $I - \varphi$ кривые восстановления $5 \cdot 10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$ + $5 \cdot 10^{-3} N$ Na_2SO_4 на вращающемся электроде k_1 при различных числах оборотов электрода в секунду: 1 — 1,50; 2 — 4,00

фата над ртутью. Однако, даже в этом случае, за время, требуемое для измерения поляризационной кривой на капельном электроде (1 час), заметных изменений не происходит. Поэтому приводимые ниже данные о влиянии различных факторов на электрохимическое восстановление $S_2O_8^{2-}$-аниона были получены с капельным электродом.

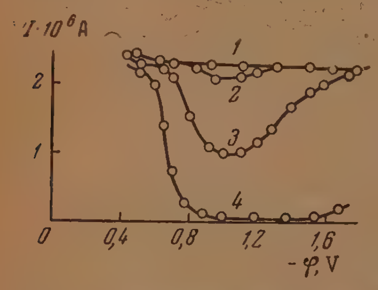
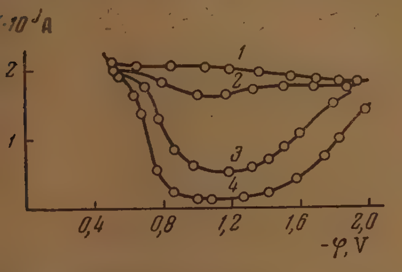


Рис. 7. Восстановление $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$ на капельном электроде в присутствии KCl в концентрациях: 1 — 0,1N; 2 — 0,05N; 3 — 0,009N и 4 — 0

На рис. 7 представлены данные о влиянии концентрации хлористого калия на восстановление $10^{-3} N$ раствора $K_2S_2O_8$ на ртутном капельном электроде. Точно такая же зависимость тока от общей концентрации электролита наблюдалась и при использовании в качестве постороннего электролита KBr. При сравнении этих данных с кривыми, измеренными на капельном электроде в растворах $K_2S_2O_8$ с добавками разных количеств Na_2SO_4, было отмечено, что для достижения одних и тех же величин минимальных токов на $I - \varphi$ кривых требуется ввести в раствор несколько больше Na_2SO_4, чем KCl или KBr (при сравнении их эквивалентных концентраций). Более подробные данные о влиянии природы аниона приведены в [27].

Еще сильнее влияет на поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$-аниона изменение зарядности катиона постороннего электролита. Из рис. 8 и 9, а также из рис. 3 ранее опубликованной работы [22] видно, что увеличение зарядности катиона прибавленной в раствор соли

водит к заметному уменьшению концентрации его, достаточной для чтожения минимума на кривой (Ba^{2+} — 10^{-3} *M*; La^{3+} — $2\cdot10^{-5}$ *M*; + — 10^{-4} *M*). Подобным же образом ведет себя и ион тетрабутиламия $[(C_4H_9)_4N]^+$, при концентрации которого, равной $5\cdot10^{-5}$ *M*, минимум кривой полностью исчезает. Следует отметить, что многозарядные ионы, как это видно, например, из рис. 9, производят более сильное



с. 8. Влияние ионов Ba^{2+} на восстановление $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ на капельном ектроде. Концентрации $BaCl_2$: *1* — $10^{-3}N$; *2*—$2\cdot10^{-4}N$; *3* — $2\cdot10^{-5}N$ и *4*—0

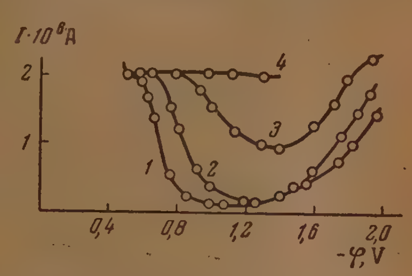


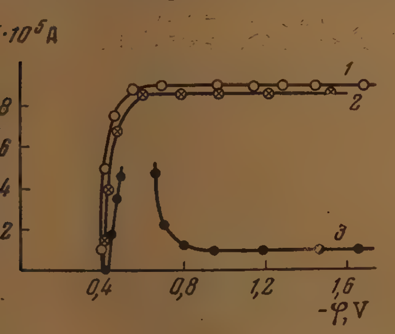
Рис. 9. Влияние ионов Th^{4+} на восстановление $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ на капельном электроде. Концентрации $Th(SO_4)_2$: *1* — 0; *2* — $10^{-6}M$; *3* — $10^{-5}M$ и *4* — $10^{-4}M$

действие на нисходящую, чем на восходящую часть поляризационной ивой восстановления персульфат-аниона, лежащую при более отрицальных потенциалах.

Измерение кривых в растворах персульфата при разных значениях pH казало, что изменение pH от 5 до 11, которое достигалось слабым кислением или подщелачиванием раствора, не изменяет вида поляриионных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$-аниона.

Электровосстановление феррицианид-аниона

Поляризационные кривые восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$-аниона на ртутном пельном электроде несколько напоминают поляризационные кривые,



с. 10. *I* — φ кривые восстановления $10^{-3}N$ $K_3Fe(CN)_6$, измеренные на вращающемся электроде k_1 при $m = 3{,}7$ ./сек. в присутствии Na_2SO_4: *1*—0,1*N*; *2*—$7\cdot10^{-3}N$; *3* — без Na_2SO_4

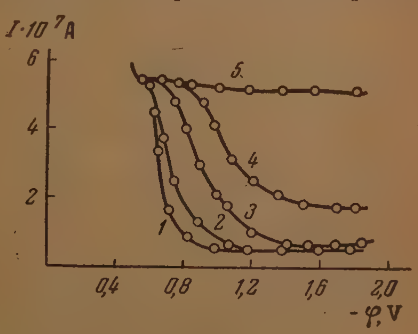


Рис. 11. Влияние ионов La^{3+} на восстановление $10^{-3}N$ $K_3Fe(CN)_6$ на капельном электроде. Концентрации $La_2(SO_4)_3$: *1* — 0; *2* — $9\cdot10^{-7}M$; *3* — $3\cdot10^{-6}$; *4* — $5\cdot10^{-6}M$; *5* — $2{,}5\cdot10^{-5}M$

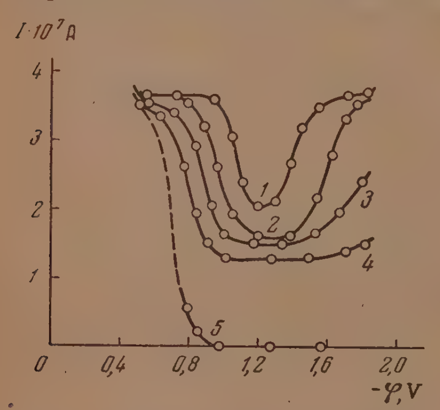
лученные при восстановлении $S_2O_8^{2-}$-аниона, так как представляют бою нормальные полярографические кривые при относительно большой 1 *N*) концентрации фона (Na_2SO_4) и обнаруживают спад тока при тенциале — 0,6 V в случае меньших общих концентраций электролита

(рис. 2 прежней работы [22]). Такая же картина набюдается и при и[с]пользовании вращающегося электрода (рис. 10). Однако, в отличие [от] иона $S_2O_8^{2-}$, феррицианид-ион дает менее глубокие минимумы на крив[ых] при одной и той же концентрации фона и характеризуется отсутстви[ем] второго подъема на поляризационной кривой при более отрицательны[х] потенциалах.

В остальном наблюдается большее сходство между поведением ани[о]нов $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$. Влияние посторонних анионов (Cl^-, CN^-, SO_4^{2-}) на кривые восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ подобно влиянию их в случае во[с]становления $S_2O_8^{2-}$-аниона: при одной и той же эквивалентной концентр[а]ции одновалентных ионов Cl^- и CN^- и двувалентного иона SO_4^{2-} вели[]чины минимальных токов на кривых для растворов, содержащих Cl^- и CN^- одинаковы и превышают минимальные токи растворов с ионами SO_4^{2-}. Многозарядный катион La^{3+}, подобно тому, что уже было описано в сл[у]чае восстановления $S_2O_8^{2-}$-аниона, уничтожает минимум на кривой во[с]становления $Fe(CN)_6^{3-}$-аниона (рис. 11) уже при концентрации $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *M*.

Электровосстановление анионов $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$

Восстановление платиновых комплексных анионов на твердом элект[]роде трудно поддается изучению из-за постоянного изменения истинно[й] поверхности электрода вследствие осаждения на нем металлической пла[]



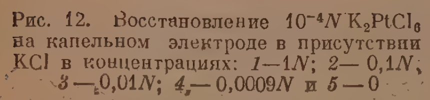


Рис. 12. Восстановление $10^{-4}N$ K_2PtCl_6 на капельном электроде в присутствии KCl в концентрациях: *1*—1*N*; *2*— 0,1*N*; *3*—0,01*N*; *4*— 0,0009*N* и *5*—0

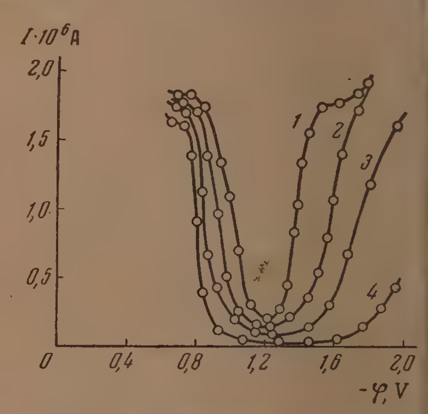


Рис. 13. Восстановление на капельном электроде $10^{-3}N$ K_2PtCl_4 в присутствии KCl в концентрациях: *1* —1*N*; *2*—$10^{-1}N$; *3* — $9 \cdot 10^{-3}N$; *4* — 0

тины. Измерения на капельном электроде приводят к поляризационным кривым со специфическими минимумами тока, отличающимися, однако, от кривых ионов, рассмотренных выше. Минимум тока наблюдается в относительно более узком интервале потенциалов и не исчезает даже при прибавлении KCl в концентрации 1*N*, хотя и становится при этом еще уже. Это иллюстрируется рис. 12 для $PtCl_6^{2-}$-аниона и рис. 13 для $PtCl_4^{2-}$-аниона.

Ионы $PtCl_6^{2-}$ и $PtCl_4^{2-}$ различно ведут себя в водных растворах. Как показали наши опыты, первый не изменяется при длительном стоянии как разбавленных растворов, так и растворов с добавками KCl или Na_2SO_4 в больших концентрациях. Ион же $PtCl_4^{2-}$ при длительном нахождении в растворе без добавок гидролизуется, что приводит к изменению вида

поляризационной кривой со временем (рис. 14). Кроме того, оба иона окисляют ртуть при соприкосновении растворов со ртутью без прохождения тока, что осложняет измерения. Однако если измерения проводить достаточно быстро, то указанные эффекты не влияют на поляризационные кривые восстановления обоих ионов в растворах без добавок или в присутствии KCl. Иная картина наблюдается при добавлении в растворы KBr или KJ. На рис. 15 представлено влияние таких добавок на восстановление этих анионов. Как видно из рисунка, Br^-- и J^--ионы не только увеличивают минимальный ток на кривой, но и снижают предельный ток.

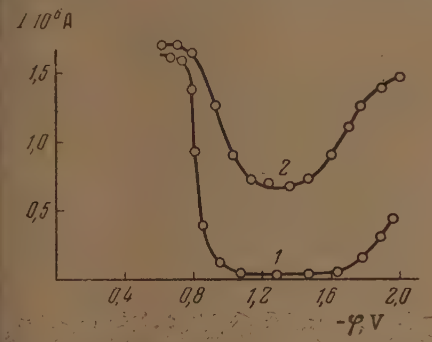


Рис. 14. Изменение вида I — φ кривой восстановления $10^{-3}N$ K_2PtCl_4 на капельном электроде со временем нахождения соли в растворе. Кривая 1 — свежеприготовленный раствор, кривая 2 — после стояния в течение 24 час.

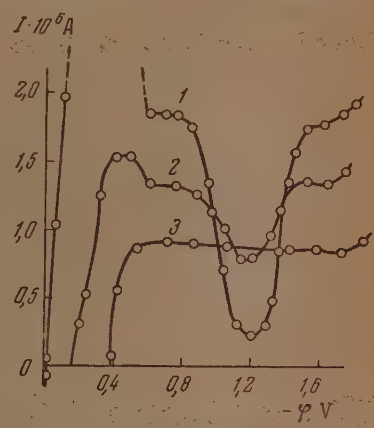


Рис. 15. Влияние ионов Cl^-, Br^-, J^- на кривую восстановления $PtCl_4^{2-}$-аниона на капельном электроде. Растворы содержат $10^{-3}N$ K_2PtCl_4 в присутствии: 1 — $1N$ KCl; 2 — $1N$ KBr; 3 — $1N$ KJ

Такая же картина наблюдается и при восстановлении $PtCl_6^{2-}$-аниона в присутствии Br^-- и J^--ионов. В отличие от кривых для растворов с KCl, кривые для растворов с KBr и, особенно, с KJ заметно меняются во времени в сторону уменьшения тока.

Влияние катиона La^{3+} на кривые восстановления $PtCl_4^{2-}$- и $PtCl_6^{2-}$-анионов подобно влиянию его в случае растворов $K_2S_2O_8$ и $K_3Fe(CN)_6$: эффект, производимый 10^{-3} M раствором $La_2(SO_4)_3$ в случае $PtCl_6^{2-}$-иона, например, эквивалентен действию $1N$ Na_2SO_4. Однако и в этом случае полного исчезновения минимума на кривых не происходит.

Электровосстановление MnO_4^--аниона

Анион MnO_4^-, подобно ионам $S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$, начинает восстанавливаться на ртутном капельном электроде при достаточно положительных значениях потенциала. Однако в отличие от этих анионов он не дает специфических минимумов тока на поляризационных кривых. Иногда при измерении точек кривой путем перехода от положительных к отрицательным потенциалам удается наблюдать минимум тока, однако он связан, повидимому, с образованием пленки на ртути из-за окисления ее перманганатом, так как этот минимум исчезает при измерении, если вести его в обратной последовательности.

Электровосстановление анионов $IrCl_6^{2-}$ и $RhCl_6^{3-}$

Поляризационные кривые восстановления ионов $IrCl_6^{2-}$ и $RhCl_6^{3-}$ (рис. 16 и 17) характеризуются спадом тока при потенциалах ~ —0,6 V, если концентрация постороннего электролита невелика, и приобретают

форму нормальных полярографических кривых в присутствии большо
количества посторонней соли. Отсутствие предельного тока на кривы

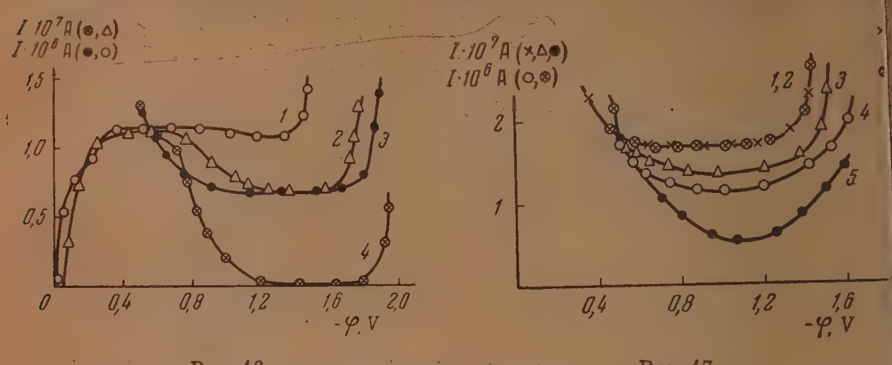


Рис. 16 Рис. 17

Рис. 16. I — φ кривые восстановления на капельном электроде. 1 — $10^{-3}N (NH_4)_2IrCl_6 + 1N$ KCl; 2 — $10^{-4}N (NH_4)_2IrCl_6 + 10^{-2}N$ KCl; 3 — $10^{-3}N (NH_4)_2IrCl_6$; 4 — $10^{-4}N (NH_4)_2IrCl_6$

Рис. 17. I — φ кривые восстановления на капельном электроде: 1 — $10^{-4}N (NH_4)_3RhCl_6 + 1N$ KCl; 2 — $10^{-3}N (NH_4)_3RhCl_6 + 1N$ KCl; 3 — $10^{-4}N (NH_4)_3RhCl_6 + 10^{-2}N$ KCl; 4 — $10^{-3}N (NH_4)_3RhCl_6$; 5 — $10^{-4}N (NH_4)_3RhCl_6$

в области значительных отрицательных потенциалов связано, повидимому, с разрядом ионов водорода из молекул воды, каталитически ускоряемым иридием и родием.

Электровосстановление анионов HgJ_4^{2-}

Растворы $2 \cdot 10^{-4} N K_2HgJ_4 + 2 \cdot 10^{-4} N$ KCl, $2 \cdot 10^{-3} N K_2HgJ_4 + 2 \cdot 10^{-3} N$ KCl и $2 \cdot 10^{-3} N K_2HgJ_4 + 1N$ KCl дают на ртутном капельном электроде нормальные полярографические волны, не зависящие от концентрации ионов фона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные экспериментальные данные относятся к электровосстановлению анионов, восстановление которых начинается при потенциалах, лежащих положительнее точки нулевого заряда ртути (—0,5 V по нормальному каломельному электроду). Эти данные показывают, что на поляризационных кривых восстановления исследованных анионов (за исключением анионов MnO_4^- и HgJ_4^{2-}) в достаточно разбавленных растворах наблюдается минимум тока, не связанный с особенностями капельного электрода*. О природе этих минимумов, обычно исчезающих при прибавлении в раствор избытка постороннего электролита, можно судить по влиянию скорости размешивания раствора на форму поляризационной кривой. В то время как пропорциональность предельных токов I_{d_1} и I_{d_2} величине $\sqrt{m}$ свидетельствует о диффузионном их характере, независимость $I_{мин}$ от m показывает, что токи в минимуме кривой не контролируются диффузией.

В настоящее время не представляется еще возможным дать исчерпывающую теорию явлений, происходящих при электровосстановлении анионов. В первую очередь необходимо, однако, подчеркнуть, что мы имеем здесь дело с поверхностным явлением, зависящим от условий разряда на границе металл, раствор, и отграничить его от объемного эффекта, на-

* Позднее Н. В. Николаевой, Н. С. Шапиро и А. Н. Фрумкиным [28] было доказано наличие специфического минимума на поляризационных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ также на свинцовом и кадмиевом электродах.

людаемого при электровосстановлении анионов, обладающего одной общей собенностью с изучаемым явлением. А именно, при электровосстановлении анионов, на что впервые указал Я. Гейровский [29], в объеме раствоа возникает электрическое поле, препятствующее обусловленному диффузией переносу аниона к поверхности электрода. При добавлении постороннего электролита напряженность этого поля падает, уменьшаясь в ределе до нуля. Поэтому при восстановлении анионов величина предельного тока диффузии и миграции должна расти при увеличении конентрации фона. В последнее время К. Вагнер [30] показал, что задержка ереноса анионов этим полем может объяснить некоторые явления, наблюаемые при восстановлении анионов, например, в присутствии плохо проодящих пленок. Сходство между этим эффектом и явлениями, изучаеыми в настоящей работе, ограничивается, однако, тем, что в обоих слуаях увеличение концентрации фона вызывает увеличение плотности тоа, в остальном же между обоими случаями имеются глубокие различия.

Существование объемного градиента потенциала электролита в отутствие фона эквивалентно изменению коэффициента диффузии аниона; оэтому и при наличии этого градиента плотность тока при изменении ежима размешивания следует обычным законам диффузионной кинетии, в то время как, согласно вышесказанному, величины $I_{мин}$ от скорости азмешивания не зависят.

Задержки, связанные с объемным падением потенциала, очевидно, е могут зависеть от знака заряда электрода, что является характерной собенностью рассматриваемых нами явлений. Для внесения окончательой ясности в этот вопрос мы приведем еще количественный расчет зменения плотности тока электровосстановления анионов при введении раствор избытка постороннего электролита. Для этого рассмотрим словия движения ионов в электролите $K_{n_1}A_1$ (К — однозарядный катион) ри электровосстановлении аниона, протекающем без участия ионов одорода по реакции:

$$A_1^{n_1-} + me \to pA_2^{n_2-} \tag{1}$$

ля простейшего случая диффузионного слоя постоянной толщины l.

Обозначим концентрацию анионов на расстоянии x от электрода через $(c_{A_1})_x$ и $(c_{A_2})_x$, концентрацию катиона через $(c_K)_x$, потенциал через φ_x, онцентрацию катиона в объеме раствора $(c_K)_l$ через c. Из условия лектронейтральности следует

$$(c_K)_x = n_1(c_{A_1})_x + n_2(c_{A_2})_x. \tag{2}$$

раевые условия в случае электролиза раствора $K_{n_1}A_1$, при предельной лотности тока i:

$$(c_{A_1})_0 = 0; \quad (c_{A_1})_l = \frac{c}{n_1}; \quad (c_{A_2})_l = 0; \quad \varphi_l = 0. \tag{3}$$

ак как катион во время электролиза при стационарном режиме не вижется, то

$$(c_K)_x = ce^{-\varphi_x F/RT}. \tag{4}$$

оличество анионов A_1, подходящих к электроду, и анионов A_2 уходяих от него, связаны с плотностью тока законом Фарадея. Отсюда, читывая уравнение (1), следует, что при стационарном режиме

$$mD_{A_1}\frac{\partial(c_{A_1})_x}{\partial x} - m(c_{A_1})_x\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}u_{A_1} = \frac{i}{F}, \tag{5}$$

$$\frac{m}{p}D_{A_2}\frac{\partial(c_{A_2})_x}{\partial x} - \frac{m}{p}(c_{A_2})_x\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}u_{A_2} = -\frac{i}{F}, \tag{6}$$

где D_{A_1}, D_{A_2} — коэффициенты диффузии, u_{A_1} и u_{A_2} — «абсолютные» по[движ]ности анионов, i — плотность катодного тока. Выражая подвижнос[ть] анионов через коэффициенты диффузии по формуле Нернста, находи[м] из (5) и (6)

$$mD_{A_1}\frac{\partial (c_{A_1})_x}{\partial x} - m(c_{A_1})_x\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\frac{n_1F}{RT}D_{A_1} = \frac{i}{F}, \quad (7)$$

$$\frac{m}{p}D_{A_2}\frac{\partial (c_{A_2})_x}{\partial x} - \frac{m}{p}(c_{A_2})_x\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\frac{n_2F}{RT}D_{A_2} = -\frac{i}{F}. \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) при наличии условий (2), (3) и (4) достаточны дл[я] решения поставленной задачи. Решение это может быть, однако, полу[] чено аналитическим путем только в частном случае, когда $n_1 = n_2 = n$, рассмотрением которого в дальнейшем мы и ограничимся. Складыва[я] уравнения (7) и (8), в этом случае получаем

$$\frac{\partial \ln\left[D_{A_1}(c_{A_1})_x + \frac{1}{p}D_{A_2}(c_{A_2})_x\right]}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\frac{nF}{RT} = 0,$$

откуда, принимая во внимание условия (3):

$$\varphi_0 = \frac{RT}{nF}\ln\frac{n}{p}\frac{D_{A_2}(c_{A_2})_0}{D_{A_1}c}. \quad (9)$$

Чтобы определить φ_0, необходимо исключить из (9) неизвестную величину $(c_{A_2})_0$. Согласно (2), (3) и (4):

$$(c_{A_2})_0 = \frac{(c_K)_0}{n} = \frac{c}{n}e^{-\varphi_0 F/RT}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) следует

$$\varphi_0 = \frac{1}{n+1}\frac{RT}{F}\ln\frac{D_{A_2}}{pD_{A_1}}. \quad (11)$$

Из (7), (8) и (2) следует далее

$$\frac{\partial (c_K)_x}{\partial x} - (c_K)_x\frac{nF}{RT}\frac{\partial \varphi_x}{\partial x} = \frac{ni}{mF}\left(\frac{1}{D_{A_1}} - \frac{p}{D_{A_2}}\right) \quad (12)$$

и, согласно (4)

$$(n+1)\frac{\partial}{\partial x}e^{-\varphi_x F/RT} = \frac{ni}{mFc}\left(\frac{1}{D_{A_1}} - \frac{p}{D_{A_2}}\right). \quad (13)$$

Интегрируя уравнение (13), получаем

$$e^{-\varphi_0 F/RT} - 1 = \frac{ni}{(n+1)mFc}\left(\frac{p}{D_{A_2}} - \frac{1}{D_{A_1}}\right)l. \quad (14)$$

Из (14), принимая во внимание (11), можно найти значение предельного тока $(i_d)'$:

$$(i_d)' = \frac{m(n+1)Fc}{nl}\frac{(pD_{A_1}/D_{A_2})^{1/(n+1)} - 1}{\frac{p}{D_{A_2}} - \frac{1}{D_{A_1}}}. \quad (15)$$

В присутствии избытка индифферентного электролита предельный ток $(i_d)''$, очевидно, равен

$$(i_d)'' = \frac{mcFD_{A_1}}{nl}. \quad (16)$$

Из (15) и (16) следует

$$\frac{(i_d)'}{(i_d)''} = \frac{(n+1)\left[\left(p\frac{D_{A_1}}{D_{A_2}}\right)^{1/(n+1)} - 1\right]}{p\frac{D_{A_1}}{D_{A_2}} - 1}. \qquad (17)$$

В случае электровосстановления $S_2O_8^{2-}$ $n = p = 2$, $\frac{D_{A_1}}{D_{A_2}} = \frac{u_{A_1}}{u_{A_2}} = 1{,}08$ и, следовательно,

$$\frac{(i_d)'}{(i_d)''} = \frac{3\,[2{,}16)^{1/3} - 1]}{1{,}16} = 0{,}76,$$

$$\varphi_0 = -\frac{RT}{3F}\ln 2{,}16 = -0{,}0065\ \text{V}.$$

Проведенный расчет показывает, что максимально возможное изменение предельного тока восстановления аниона персульфата при прибавлении индифферентного электролита, вызванное объемным падением потенциала, относительно невелико (в соответствии с малой величиной φ_0) и не сравнимо с наблюденными различиями между $I_{мин}$ и I_d. Точность определения I_d из-за некоторой неопределенности величины рабочей поверхности электрода, о которой упоминалось выше, в наших опытах была недостаточно велика для того, чтобы делать выводы о зависимости I_d от концентрации фона и проверить приведенный здесь расчет. В дальнейшем предполагается восполнить этот пробел. В настоящей работе зависимость I_d от концентрации фона не учитывалась.

В. Г. Левич для объяснения природы минимальных токов восстановления $S_2O_8^{2-}$-аниона предположил замедленное проникновение ионов из объема к поверхности электрода в пределах двойного электрического слоя [31]. При этом, однако, автор не располагал экспериментальными данными об увеличении токов при дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону, для объяснения которых потребовалось бы дополнительное предположение о туннельном эффекте. Поскольку схема В. Г. Левича без такого дополнительного предположения не может охватить всей поляризационной кривой восстановления анионов, в настоящей работе была сделана попытка объяснить экспериментальные данные по восстановлению анионов на иной основе, а именно, исходя из предположения о замедленном разряде анионов и о существовании равновесия между анионами в двойном слое и анионами в объеме раствора.

Однако предсказанный В. Г. Левичем эффект замедленного проникновения в достаточно разбавленных растворах должен существовать и, весьма вероятно, будет обнаружен при дальнейшем развитии экспериментальных работ в этой области.

Исходя из сделанных нами предположений, уравнение для плотности тока i нужно написать в виде

$$i = k\,[A]_S \exp\left[-\frac{\alpha(\varphi - \psi_1)F}{RT}\right], \qquad (18)$$

где k — константа скорости реакции, φ — электродный потенциал, ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода и $[A]_S$ — поверхностная концентрация восстанавливаемого аниона, связанная с объемной концентрацией $[A]$ уравнением

$$[A]_S = [A]\exp\frac{n\psi_1 F}{RT} \qquad (19)$$

(n — валентность аниона). Из уравнений (18) и (19) следует

$$i = k\,[A]\exp\frac{\alpha F}{RT}\left(-\varphi + \frac{n+\alpha}{\alpha}\psi_1\right). \qquad (20)$$

Для расчета поляризационных кривых по уравнению (20) необходимо знать зависимость ψ_1-потенциала от φ, которая для одно-однозарядного электролита дается уравнением

$$(\varphi - \psi_1)\, k' = 2 \sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}}\, \mathrm{sh}\, \frac{F\psi_1}{2RT}. \qquad (21)$$

В уравнении (21) k' — величина емкости двойного слоя в предположении, что расстояние между его обкладками определяется радиусом иона, знак заряда которого противоположен знаку заряда поверхности электрода, D — диэлектрическая постоянная в пределах диффузной части двойного слоя. В настоящей работе при расчете ψ_1-потенциалов для случая восстановления $S_2O_8^{2-}$ из водных растворов на ртутном электроде величина D была принята равной 81, а величина k' равной 19 μF для отрицательно заряженной и 38 μF для положительно заряженной поверхности ртути. Выбор последней величины не имеет практического значения для сопоставления с результатами опыта, так как последнее фактически могло быть проведено лишь при потенциалах, при которых заряд поверхности отрицателен. Учитывая результаты емкостных измерений Грэхэма [32], которые не были нам известны к моменту выполнения приводимых здесь расчетов, выбранное значение k' для отрицательно заряженной поверхности следует считать несколько завышенным, однако небольшое исправление этой величины не отразится существенно на полученных результатах.

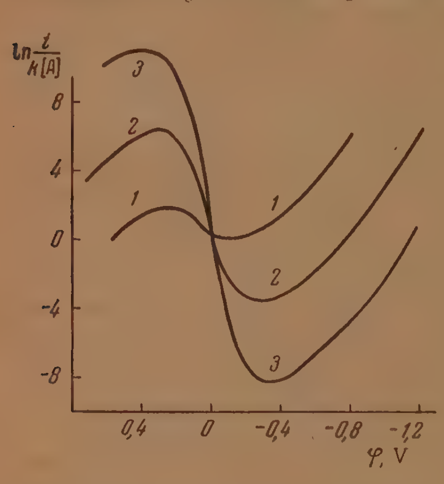


Рис. 18. Вычисленные кривые зависимости логарифма плотности тока от потенциала электрода для случая электровосстановления анионов в присутствии постороннего одно-однозарядного электролита в концентрациях: 1 — 0,1N; 2 — 0,01N; 3 — 0,001N (φ — по отношению к потенциалу нулевого заряда ртути)

Анализ уравнения (20) при учете зависимости ψ_1 от φ показывает, что в разбавленных растворах рост i с ростом отрицательного φ происходит не монотонно. При определенном значении φ дальнейшее возрастание катодной поляризации приводит к спаду тока. Уменьшение его продолжается в некотором интервале потенциалов, а по достижении определенного значения φ прекращается и снова сменяется возрастанием тока. Зависимость i от φ, найденная по уравнению (20) с учетом уравнения (21), представлена на рис. 18. Подробности расчета приведены в диссертации Г. М. Флорианович [33].

На опыте, однако, не удается получить кривые, которые можно было бы непосредственно сопоставить с кривыми рис. 18, так как опытные кривые осложнены диффузионными ограничениями, не позволяющими, в частности, наблюдать участки, на которых величины токов превышали бы значения предельных токов диффузии. Для обнаружения кинетических ограничений на i—φ кривых восстановления анионов желательно поэтому по возможности увеличивать диффузионные токи. Этого можно достичь, например, увеличением скорости вращения электрода, на котором происходит восстановление аниона. Так, на рис. 5 представлены поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$-аниона на вращающемся электроде, измеренные при разных скоростях вращения электрода. Как видно

рисунка, относительно большая скорость вращения даст возможность блюдать минимум на кривой (кривая 3). Снижение скорости вращения столько уменьшает предельный ток, что эффект спада тока обнаружить же не удается (кривая 1). Это обстоятельство свидетельствует о том, о отсутствие специфических минимумов на кривых восстановления которых анионов может быть связано с условиями проведения опыта, е. с недостаточной скоростью размешивания электролита и низкими ачениями предельных токов диффузии, перекрывающими эффекты нетических токов.

Влияние диффузионных ограничений на форму поляризационных ивых восстановления анионов следует всегда учитывать.

Так, независимо от величины предельного тока диффузии во всех слуях, когда величина i/i_d не является очень малой, для сравнения экспериментальных данных с теоретическими в уравнение (20) следует вводить правку на концентрационную поляризацию:

$$\frac{i}{1-(i/i_d)} = k\,[\mathrm{A}]\exp\frac{\alpha F}{RT}\left(-\varphi+\frac{n+\alpha}{\alpha}\psi_1\right). \qquad (22)$$

я расчета зависимости i от φ по уравнению (22) нужно знать величины n, k и α. По смыслу n может иметь только небольшие целочисленые значения. В случае раствора $K_2S_2O_8$ значение $n=2$ означало бы, реагирующей частицей является анион $S_2O_8^{2-}$, значение $n=1$ — что агирующей частицей являются, например, анионы $KS_2O_8^-$ или $HS_2O_8^-$.

Задаваясь определенными значениями n, можно из экспериментальн данных подобрать значения k и α, наилучшим образом удовлетворяющие уравнению (22). При этом удобнее пользоваться выражением

$$\lg\frac{I}{1-(I/I_d)} = \lg k\,[\mathrm{A}] + \frac{\alpha F}{2{,}3\,RT}\left(-\varphi+\frac{n+\alpha}{\alpha}\psi_1\right), \qquad (23)$$

е. записать уравнение (22) в логарифмической форме и заменить тности тока i в уравнении (22) на силу тока I. В случае капельо электрода под I подразумевается среднее значение силы тока. ена i на I в этом случае хотя и вносит некоторую погрешность за изменения площади капель при изменении потенциала, однако, можно показать, не приводит к заметным ошибкам в определении k и α.

Для определения α целесообразно использовать восходящий участок ризационной кривой при потенциалах более отрицательных, чем а нулевого заряда электрода. Действительно, при использовании одящей части кривой при положительных φ необходимо было бы тывать не только реакцию растворения ртути, но и адсорбцию анио в этой области, так как, как было показано Т. В. Калиш и Н. Фрумкиным [27], адсорбция анионов существенно влияет на собтвно электрохимический процесс восстановления $S_2O_8^{2-}$-аниона в этой сти потенциалов.

Для определения α удобно применять метод последовательного прижения к правильному значению. Для этого из экспериментальных ных следует найти наклон прямой, выражающей зависимость $\lg\left(\frac{I}{1-(I/I_d)}\right)$ от $-\varphi$, и принять его равным $\alpha F/2{,}3RT$. Рассчитанное ому наклону значение α_1, отличное от истинного значения α из-за ебрежения величиной ψ_1, следует подставить в уравнение (23) и, роив прямую, выражающую зависимость $\lg\left(\frac{I}{1-(I/I_d)}\right)$ от $\left(-\varphi+\frac{n+\alpha}{\alpha}\psi_1\right)$, найти коэффициент ее наклона, из которого рассчитать α_2.

Подобное графическое построение следует продолжать, пока не бу получено значение α_n, с точностью до 0,01 совпадающее со зна нием α_{n-1}. Это значение α_n можно считать окончательным; подста его в уравнение (23), можно получить значение k из определенной па значений I и φ. Зная k и α для выбранного значения n, можно по ур нению (23) определить I при разных φ (для данных концентраций ан на [A] и предельного тока I_d) и, построив кривую зависимости I от сравнить ее с опытной. Такие расчеты были проведены для случая в становления $S_2O_8^{2-}$ -аниона из 10^- $K_2S_2O_8$ в присутствии разн количеств KCl, причем n бы принято равным двум, найден значение α составило 0,28, и оп деленное по точке минимальн тока в растворе с концентраци KCl, равной 0,01 N, значение оказалось равным

$$1{,}2\cdot10^3\ (\text{A}/\text{см}^2)/(\text{моль}/\text{см}^3).$$

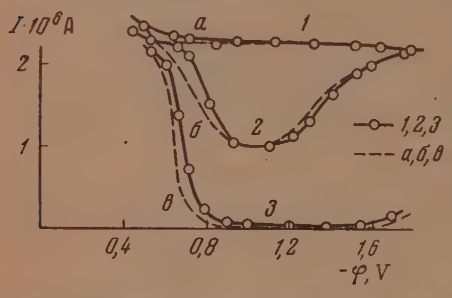


Рис. 19. Сопоставление I—φ кривых восстановления $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ в присутствии KCl, измеренных на капельном электроде (*1*, *2*, *3*) и рассчитанных по уравнению (23) при $n=2$, $\alpha=0{,}28$ и $k=1{,}2\cdot10^3$ (*а*, *б*, *в*). Концентрации KCl: *1* и *а* — 0,1N; *2* и *б* — 0,01N; *3* и *в* — 0,001N

Данные расчета для потенци лов, при которых поверхнос несет отрицательный заряд, со ставлены с опытными кривыми рис. 19. Значения ψ_1 были рассч таны по уравнению (21), как ук зано выше. Удовлетворительн совпадение кривых свидетельству о возможности количественного выражения процесса восстановления ан она $S_2O_8^{2-}$ при помощи уравнения (23).

Дополнительными расчетами было показано, что допущение $n=$ приводит к зависимости I от φ, отличной от найденной на опыте п восстановлении $K_2S_2O_8$. Это указывает на то, что восстановлению по вергается не однозарядный, а двузарядный анион. Последнее согласуетс с экспериментальными данными о независимости формы поляризацио ных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ от pH раствора, проверенной в н стоящей работе для области pH от 5 до 11.

Помимо указанного совпадения экспериментальных и теоретическ I — φ кривых подтверждением правильности применения теории замедле ного разряда анионов к случаю восстановления $S_2O_8^{2-}$ является и вли ние посторонних катионов и анионов на характер этих кривых. Эт влияние проявляется в облегчении восстановления анионов в прису ствии многозарядных катионов и в затруднении его в присутстви многозарядных анионов (см. рис. 8, 9). С точки зрения рассмотренно выше теории это обстоятельство может быть объяснено изменение ψ_1-потенциала в присутствии посторонних многозарядных ионов.

Тот факт, что многозарядные катионы оказывают наиболее сильно влияние на процесс восстановления $S_2O_8^{2-}$ в области не слишком отрица тельных значений φ, может быть объяснен предположением об образова нии ионных пар из восстанавливаемых и посторонних ионов, которо должно иметь место преимущественно в этой области потенциалов.

Как указывалось выше, специфический минимум на I — φ кривы наблюдается не только при восстановлении персульфат-аниона, но такж и других исследованных анионов, за исключением MnO_4^- и HgJ_4^{2-}.

Отсутствие минимума на поляризационных кривых при восстановле нии иона MnO_4^- может быть связано, прежде всего, с тем, что ион MnO_4^- является однозарядным, т. е. величина n в уравнении (20) равн

...инице. Малое значение n обусловливает относительно небольшую ве...ичину коэффициента $(n+\alpha)/\alpha$, стоящего перед ψ_1 и определяющего ...ри данном соотношении между φ и ψ_1) характер $I-\varphi$ кривой, которая ... этом случае может не иметь минимума. Спад тока на поляризацион...ой кривой восстановления однозарядного аниона может, однако, иметь ...есто, если α имеет достаточно малое значение, так как уменьшение α ...риводит к возрастанию коэффициента $(n+\alpha)/\alpha$. С этой точки зрения, ...ожно было бы объяснить описанный в литературе спад тока на $I-\varphi$ ...ривой восстановления однозарядного иона ClO_2^-, хотя наблюдаемая ... этом случае зависимость от pH раствора заставляет считать более ...роятным, что реагирующей частицей при восстановлении ClO_2^- является ...вузарядный анион ортоформы $HClO_3^{2-}$ [17]. Отсутствие минимумов на ...оляризационных кривых восстановления MnO_4^--аниона может быть также ...язано с недостаточной величиной достигнутых предельных токов диф...узии.

Поведение аниона HgJ_4^{2-} при электровосстановлении на капельном ...ектроде заслуживает более детального изучения. Возможно, что исклю...ительно высокая адсорбируемость иода на ртути приводит к образова...ию мостиков между поверхностью металла и анионным комплексом, ...аже при заметном отрицательном заряде поверхности, благодаря чему ...беспечивается возможность протекания реакции восстановления.

Из данных, приведенных в экспериментальной части, видно, что для ...ех остальных исследованных ионов влияние заряда поверхности, ... также посторонних катионов и анионов на протекание реакции восста...овления, подобно их влиянию на восстановление $K_2S_2O_8$. Однако сход...тво в поведении всех анионов является только качественным, и объяснить ...вления, наблюдаемые при их восстановлении, при помощи таких же ...ростых предположений, как в случае $S_2O_8^{2-}$, не удается.

Так, например, при восстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$-аниона на $I-\varphi$ кривых ...плоть до значений $\varphi = -2V$ не наблюдается подъема тока после его ...адения. Расчет постоянной α уравнения (23), произведенный по нисхо...ящему участку кривой, приводит к значению $\alpha = 0{,}5$ при $n=3$. Рас...читанная по уравнению (23) для случая $\alpha = 0{,}5$ и $n=3$ кривая $I-\varphi$ ...начительно отклоняется от экспериментальной кривой восстановления ...$(CN)_6^{3-}$-аниона, так как характеризуется подъемом тока после его ...адения. Если принять $n=2$, то расчет приводит к $\alpha = 0{,}3$ и также ...ает $I-\varphi$ кривую с минимумом тока и с последующим его подъемом. ...озможно, что отсутствие в этом случае второго подъема связано ... затруднением проникновения трехзарядного аниона в пределы двойного ...лоя, на которое указал В. Г. Левич.

Еще большее различие между теорией и опытом наблюдается в слу...ае комплексных анионов платины. Поляризационные кривые восста...овления этих ионов имеют, как указывалось выше, относительно узкие ...инимумы, не исчезающие даже при прибавлении большого избытка ...остороннего электролита. Это явление не может быть истолковано на ...снове простой теории, так как столь резкие изменения тока не могут ...меть места при изменениях ψ_1-потенциала, возможных, например, при ...ормальной концентрации фона. Правда, при определенном подборе ...остоянных в уравнении (23) можно получить минимумы на вычислен...ых $I-\varphi$ кривых и для случая высокой общей концентрации электро...ита. Однако, как это видно из рис. 20, такие минимумы не соответ...твуют узким минимумам, наблюдаемым на опыте. Кроме того, в рамки ...ышеизложенной простой теории не укладывается и факт относительно ...алого влияния концентрации постороннего электролита на характер ...оляризационной кривой в области ее нисходящей ветви.

В настоящее время нельзя еще дать теорию, которая полностью

охватывала бы все эти явления; в первую очередь необходима дал-нейшая экспериментальная работа. Однако для случая платинов анионов можно высказать следующие предположения. Несомненно, ч в отличие от случая восстановления $S_2O_8^{2-}$ наблюдаемая картина мож быть истолкована только как результат наложения друг на друга дву различных процессов. Для трактовки первого процесса, протекающе при потенциалах, более положительных, чем потенциал минимума н $i - \varphi$ кривой, необходимо учесть значительную специфическую адсорби-руемость, которой должны обладат анионы типа $PtCl_6^{2-}$ и которую м не учитывали в случае $S_2O_8^{2-}$. Пр наличии специфической адсорбци как это следует из формы электрс капиллярных кривых таких элек тролитов, как KJ, может происхо дить резкое изменение поверх ностной концентрации аниона ростом отрицательного электрод ного потенциала даже при высс кой общей концентрации электр лита. Отсюда вытекает и возмож ность резкого спада тока при по тенциале десорбции аниона, кото рый лежит, вообще говоря, зна чительно отрицательнее потенци ала нулевого заряда ртути. С та ким предположением согласуетс и факт более слабого влияния ионо La^{3+} на электровосстановление пла тиновых комплексных анионов п сравнению со случаем, например, $S_2O_8^{2-}$. Для специфически адсорбирую щегося аниона общая концентрация электролита не столь существе на, так как диффузность двойного слоя в этом случае всегда нарушена и поэтому действие ионов La^{3+} не может сильно сказаться.

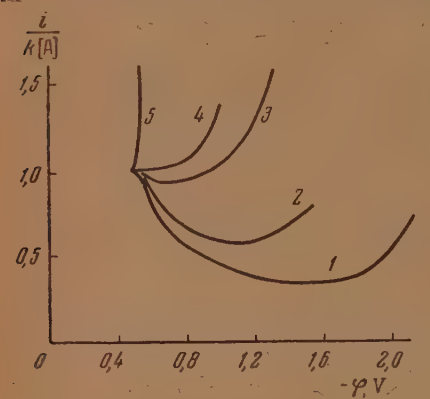


Рис. 20. $\frac{i}{k[A]} - \varphi$ кривые, рассчитанные по уравнению (23) для общей концентрации раствора $c = 1N$ и для $n = 2$ при разных значениях α: 1 — 0,10; 2 — 0,12; 3 — 0,15; 4 — 0,16 и 5 — 0,20

Правда, в присутствии многозарядных катионов, как это показал например, Л. М. Штифман [34], некоторая адсорбция поверхностно-ак тивных анионов наблюдается и при отрицательном заряде электрода. Од нако анионы, адсорбированные в этих условиях, не находятся в то тесном контакте с поверхностью электрода, который характеризует по ведение поверхностно-активных анионов при положительных или слаб отрицательных зарядах электрода, что, вероятно, приводит к замедлени реакции восстановления.

Подъем тока, наступающий при потенциалах, более отрицательных чем потенциал минимума $i - \varphi$ кривой, соответствует протеканию реакци восстановления в условиях, качественно, несомненно, отличных от усло вий протекания первого процесса. Это обстоятельство нашло свое отраже ние и в работе Лайтинена и Оншютта [15]. Однако последние связываю второй подъем на $i - \varphi$ кривой с восстановлением «неадсорбированных анионов; физический смысл этого утверждения остается пока неясным

Возможно, что при достаточно отрицательных φ анионы располага ются относительно ртути иначе, чем при более положительных φ. Можно например, предположить нарушение плоской симметрии аниона $PtCl_4^{2-}$ приводящее при отрицательных φ к приближению к поверхности рту атомов платины, что создает новые пути для протекания электродно реакции.

Наконец, возможно, что при достаточно отрицательных значениях имеет место туннельный переход электрона, при котором восстановлени

ионов происходило бы без взаимодействия их с поверхностью элек-
ода.

При рассмотрении вопроса об электровосстановлении анионов особен-
сти этого процесса до сих пор целиком связывались с отталкиванием
жду анионом и отрицательно заряженной поверхностью электрода.
еобходимо отметить, однако, что между восстановлением катионов, с
ной стороны, анионов (и нейтральных частиц), с другой,— имеется еще
но отличие, а именно: в случае восстановления катионов абсолютная
личина заряда частицы, а следовательно, и ее степень гидратации при
сстановлении снижаются, вследствие чего активированный комплекс
сполагается ближе к поверхности электрода, чем реагирующая части-
. Напротив, при электровосстановлении аниона абсолютная величина
ряда и гидратация активированного комплекса должны превышать
ответствующие величины для реагирующей частицы, и переход от послед-
й к активированному комплексу соответствует удалению от поверхности
ектрода. Это различие должно приводить, как легко показать, к за-
тным различиям в условиях пересечения потенциальных кривых началь-
го и конечного состояния элементарного электрохимического акта ре-
ции восстановления в случаях восстановления анионов и катионов, осо-
нно при значительных отрицательных потенциалах электрода. Дальней-
е исследование должно показать, необходимо ли учитывать эти обстоя-
льства при истолковании особенностей электрохимического поведения
ионов. Большое значение для построения более полной теории будут
еть данные о температурном коэффициенте скорости реакций восста-
вления анионов, и только по получении этих данных можно будет окон-
тельно решить вопрос о роли туннельных переходов электронов. Рабо-
в этом направлении в настоящее время продолжается.

Необходимо, наконец, обратить внимание при объяснении при помощи
х или иных предположений экспериментальных данных на возможность
отекания в растворах, содержащих сложные анионы, различных
акций помимо реакции электровосстановления аниона. Так, для
атиновых анионов большую роль играют реакции гидролиза этих
нов, приводящие к образованию аквокомплексов, в свою очередь,
особных диссоциировать с отщеплением ионов водорода, а также
акции замещения, если в растворе присутствуют какие-либо другие ио-
[16]. Эти и другие возможные реакции влияют на характер $I-\varphi$ кри-
х, что видно, например, по изменению их формы со временем нахожде-
я исследуемых солей в растворе и по изменениям, происходящим после
ибавления в раствор галоидных ионов (см. рис. 14, 15).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано восстановление ряда анионов на ртутном капельном
амальгамированном вращающемся катодах. Показано, что на $I-\varphi$
ивых восстановления $S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $PtCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$, $RhCl_6^{3-}$ при
слишком высоких общих концентрациях электролита наблюдаются спе-
фические минимумы тока. В разбавленных растворах спад тока про-
ходит при потенциалах, близких к точке нулевого заряда ртути.

2. Показано, что специфическая форма поляризационных кривых вос-
ановления анионов не связана с применением капельного электрода.

3. Исследована природа минимальных токов на поляризационных кри-
х восстановления $S_2O_8^{2-}$-аниона. Показано, что эти токи не являются
ффузионными.

4. Исследовано влияние посторонних катионов на процесс восстановле-
я анионов. Показано, что катионы влияют на величины минимальных
ков, увеличивая их. Эффект действия катионов тем больше, чем выше
зарядность и концентрация. Действие катионов проявляется сильнее
его при не слишком больших отрицательных зарядах поверхности.

5. Показано, что зависимость силы тока от потенциала и концен-
ции фона, наблюдаемая при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ -аниона количеств
объясняется при предположении о замедленном разряде аниона и су
ствовании равновесия между анионами в двойном слое и в объеме
твора.

6. Рассмотрены различные возможности объяснения формы поля
зационных кривых, наблюдаемых при электровосстановлении Fe(CN)
$PtCl_4^{2-}$- и $PtCl_6^{2-}$-анионов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
15.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Tokuoka, Col. czech. chem. com., **4**, 444, 1932.
2. J. Heyrovsky, Actualités scientifiques et industr., **90**, Paris, 1934.
3. M. Tokuoka, J. Ružička, Col. czech. chem., com., **6**, 339, 1934.
4. A. Rylich, Col. czech. chem. com., **7**, 288, 1935.
5. E. Orlemann, I. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 1970, 1942.
6. E. Vopička, Col. czech. chem com., **8**, 349, 1936.
7. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, **92**, 629, 1953; **96**, 793, 1954.
8. J. Masek, Chem. Listy, **46**, 683, 1952.
9. А. Н. Фрумкин, Actualités scientifiques et industr., Paris, 1936, стр, 373.
10. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **17**, 295, 1943.
11. Т. А. Крюкова, ДАН, **65**, 517, 1949.
12. J. Lingane, H. Kerlinger, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 77, 1941.
13. I. M. Kolthoff, G. Matsuyama, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 61 1945.
14. P. Souchay, Analyt. Chim. Acta, **2**, 17, 1948.
15. H. A. Laitinen, E. I. Onstott, Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 4565, 1950
16. Н. В. Николаева, В. Н. Преснякова, ДАН, **87**, 61, 1952.
17. N. Konopick, Monatsh. f. Chem., **83**, 255, 1952.
18. А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, **88**, 697, 1953.
19. J. Žežula, Chem. Listy, **47**, 492, 1953.
20. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **25**, 1355 1951; Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 369.
21. А. Н. Фрумкин, Вестн. МГУ, № 9, 37, 1952.
22. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907, 1951.
23. А. Н. Фрумкин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953 стр. 21.
24. А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич, Журн. физ. химии, **21**, 1335, 1947.
25. З. А. Иофа, А. Н. Колычев, Журн. физ. химии, **14**, 58, 1940.
26. I. M. Kolthoff, I. K. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 3055, 1951.
27. Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **28**, 473, 1954.
28. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, **86**, 581 1952.
29. Я. Гейровский, Полярографический метод, теория и практическое применение, ОНТИ, Л., 1937, стр. 28.
30. C. Wagner, Journ. Electrochem. Soc., **101**, 181, 1954.
31. В. Г. Левич, ДАН, **67**, 309, 1949.
32. D. C. Grahame, Journ. Electrochem. Soc., 98, 343, 1951; D. C. Grahame M. A. Poth, J. I. Cummings, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 4422, 1952 D. C. Grahame, B. Soderberg, Journ. Chem. Phys., **22**, 449, 1954.
33. Г. М. Флорианович, Электровосстановление анионов на ртутном катоде Диссертация, МГУ, 1951.
34. Л. М. Штифман, ДАН, **63**, 709, 1948.

О СВЯЗИ МЕЖДУ ПОТЕНЦИАЛОМ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МЕТАЛЛОВ

В. М. Новаковский, Е. А. Укше и А. И. Левин

Работами А. Н. Фрумкина и его сотрудников [1], а также других исследователей [2] показано, что для правильного понимания кинетики и механизма электродных реакций необходимо, наряду с равновесным и стационарным потенциалом, учитывать также знак и величину отклонений этих потенциалов от точки нулевого заряда электрода.

Разность между нормальным потенциалом φ^* и потенциалом нулевого заряда φ^0 является существенной характеристикой металлического электрода [1] и возможность ее вычисления представляет безусловный интерес для теоретической электрохимии. Некоторым достижением в этом направлении являются две работы Р. М. Васенина [3].

В первой из них автор выводит полуэмпирическое уравнение, связывающее потенциалы нулевых зарядов с работами выхода электронов. Во второй он пытается обосновать названное уравнение теоретически. Однако при этом Р. М. Васенин повторяет ошибку Латимера, Питцера и Сланского [4] и совершенно необоснованно принимает, что свободная энергия перехода ионов металла из решетки в раствор определяет не контактный скачок потенциала металл — раствор, как это имеет место в действительности [5], а потенциал ионного двойного слоя. Кроме того, вычисляя, как он считает, разность (φ^* — φ^0), Р. М. Васенин не останавливается на самостоятельном значении этого параметра и использует полученные результаты лишь для малоубедительного подтверждения точности выведенного ранее уравнения *, а также для неубедительной оценки [2] положения абсолютного нуля потенциалов.

Несмотря на указанные недостатки, цитированные работы Р. М. Васенина бесспорно заслуживают внимания.

В настоящем сообщении делается попытка показать, что теоретическое уравнение, идентичное уравнению Р. М. Васенина и позволяющее рассчитать значение разности (φ^* — φ^0), может быть выведено достаточно строго, исходя из представлений о природе э. д. с. гальванического элемента, развитых А. Н. Фрумкиным.

Рассмотрим простейший элемент, состоящий из двух металлов 1 и 2, которые погружены в раствор l, содержащий ионы обоих металов:

$$M_1 \,|\, \text{раствор}\; l \,|\, M_2,$$

э. д. с. такого элемента определяется равенством:

$$ {}_1E_2 = {}_1V_l + {}_2V_1 - {}_2V_l, \qquad (1)$$

где ${}_1V_l$, ${}_2V_l$ — контактные разности потенциалов электрод—раствор; ${}_2V_1$ — контактная разность потенциалов между двумя металлами.

Если измерить э. д. с. между незаряженным i-м электродом и таким же электродом, находящимся в нормальных условиях, то, очевидно,

$$ {}_*E_0 = \varphi^* - \varphi^0 = {}_iV_l^* - {}_iV_l^0, \qquad (2)$$

где значок* отвечает нормальному потенциалу, а ^{0} — нулевой точке.

Как показал А. Н. Фрумкин [5, 2], контактный скачок потенциала металл—раствор в нулевой точке (${}_iV_l^0$) нельзя считать априори равным

* Подтверждения неубедительны потому, что рассчитанные по двум уравнениям значения φ^0 сравниваются не с опытными данными, а между собой. Разброс точек при этом весьма велик.

нулю, так как вследствие различной ориентации дипольных молекул творителя на границах с металлом и с газом внутренний скачок по циала на границе металл — раствор может отличаться от суммы внутрен скачков потенциала на границах металл — газ и газ — раствор. Подтвер нием этого служат опыты [6, 4], на основании которых А. Н. Фрум оценил контактный скачок потенциала между ртутным электродом, шенным заряда, и раствором NaCl в 0,33V.

Вместе с тем, по А. Н. Фрумкину и Б. В. Эршлеру [2], величина го скачка для разных электродов в первом приближении может счита ся постоянной, т. е.

$$ {}_iV_l^0 \approx \text{const.} $$

Что же касается контактного скачка потенциала ${}_iV_l^*$ для электро в нормальном растворе, то он определяется свободной энергией пере да ионов из металлической решетки в нормальный раствор его ион иначе говоря, разностью «работ выхода» иона из металлической решет ($U_М$) и из раствора (U_l) [6].

$$ {}_iV_l^* = \frac{U_М - U_l}{z} . \quad ($$

Пренебрегая взаимодействием металлического иона в растворе с ан онами, можно принять, что U_l определяется реальной энергией гидра тации, которая, в свою очередь, равна [7] сумме химической энерги гидратации ΔF_h и электрической работы прохождения иона через меж фазную границу газ — раствор $z\xi$

$$ U_l = \Delta F_h + z\,\xi, \quad (5 $$

где ξ — скачок потенциала на границе газ — раствор.

Значения $U_М$ можно определить из простейшего термодинамического цикла [2, 6]

$$ U_М = \Delta F_\sigma + \Delta F_i - z\psi, \quad (6) $$

где ΔF_σ — стандартная свободная энергия сублимации металла; ΔF_i — стандартная свободная энергия ионизации металла; ψ — работа выхода электрона, z — заряд иона металла.

Из (3), (4), (5), (6) следует, что

$$ \varphi^* - \varphi^0 = \frac{\Delta F_\sigma + \Delta F_i - \Delta F_h}{z} - \xi - \psi - \text{const.} \quad (7) $$

Таким образом, разность ($\varphi^* - \varphi^0$) меняется линейно с величиной ($U_М - U_l$), причем угловой коэффициент прямой равен единице.

К сожалению, проверка уравнения (7) представляет известные трудности в связи с тем, что для большинства металлов неизвестны численные значения свободной энергии процессов ионизации и сублимации, а также ξ-потенциала. Неизвестно и значение константы в уравнении (7).

Поэтому мы для расчетов пользовались следующим уравнением:

$$ \varphi^* - \varphi^0 = \frac{\Delta H_\sigma + \Delta H_i - \Delta H_h - T\Delta S}{z} - \psi - \text{const}_1, \quad (8) $$

где ΔS — разность энтропий иона в кристаллической решетке металла и в растворе; T — абсолютная температура; $\text{const}_1 = \xi + \text{const}$; ΔH_σ, ΔH_i, ΔH_h — стандартные теплоты соответствующих процессов.

В табл. 1 приводятся результаты сравнения этого уравнения с опытом. При этом значения стандартных потенциалов φ^* и потенциалов нулевого заряда φ^0 взяты нами по [8], значения ΔH_σ, ΔH_i и ΔH_h — по сводке

Физико-химические характеристики металлов и результаты сравнения уравнения (8) с опытными данными

Me	z	ΔH_σ ккал	ΔH_i ккал	ΔS ккал/град.	$T\Delta S$ ккал	ΔH_h ккал	ψ eV	$z\psi$ ккал	$\frac{1}{z}\Sigma F$ eV	φ^* V	φ^0 V	$\Delta\varphi$ V	$\frac{1}{z}\Sigma F-\Delta\varphi$ V
Ag	1	69,1	174,0	7,46	2,2	116,5	4,73	109,0	0,67	+0,80	—0,05	0,85	—0,18
Cu	2	81,5	643,2	—31,6	—9,4	506,5	4,80	220,8	0,15	+0,34	—0,034	0,38	—0,23
Zn	2	31,2	628,2	—35,4	—10,5	492,5	4,25	196,0	—0,40	—0,76	—0,63	—0,13	—0,27
Cd	2	26,8	594,7	—26,9	—8,0	436,0	4,01	185,0	0,19	—0,40	—0,90	0,50	—0,31
Hg	2	14,5	670,3	—23,9	—7,1	442,1	4,53	209,0	0,88	+0,86	—0,21	1,07	—0,19
Pb	2	46,5	515,5	—10,4	—3,1	359,1	4,15	191,4	0,32	—0,13	—0,69	0,56	—0,24
Sn	2	78,0	503,6	—18,2	—5,4	384,0	4,38	202,0	0,02	—0,14	—0,35	0,21	—0,19
Al	3	67,5	1223,6	—81,7	—24,3	1102,8	4,25	294,0	—1,18	—1,67	—0,50	—1,17	0,01
Ga	3	52,0	1317	—93,2	—27,8	1098	4,20	290,5	0,11	—0,52	—0,60	0,08	0,03
Tl	3	42,8	1293,2	—57,4	—17,1	1003,0	3,68	254,0	1,39	+0,72	—0,80	1,52	—0,13
Bi	3	47,8	1126,0	—35,0	—10,1	850,0	4,4	304,5	0,42	+0,23	—0,40	0,63	—0,21

К. Б. Яцимирского [9], значения ΔS рассчитаны на основании дан[ных] приводимых в книге В. Латимера [10], работы выхода электрона [на] основании сопоставления сводок Б. М. Царева [11], К. Херин[га] М. Никольса [12] и [8], а $T = 298°$ K.

Если обозначить

$$-z\psi + \Delta H_\sigma + \Delta H_i - \Delta H_h - T\Delta S = \Sigma F$$

и

$$\varphi^* - \varphi^0 = \Delta\varphi,$$

то

$$\Delta\varphi = \frac{1}{z}\Sigma F + 0{,}22.$$

Как следует из данных табл. 1, почти все экспериментальные точ[ки] за исключением алюминия и галлия, хорошо укладываются в [это] уравнение. Отсюда следует также, что

$$_iV_i^0 + \xi = \mathrm{const}_1 = -0{,}22\ \mathrm{V}, \quad (\ldots$$

т. е. что суммарное значение контактного скачка потенциала неза[ря]женный металл — раствор и раствор — вакуум примерно постоянно [и] равно — 0,22 V.

Таким образом теоретическое уравнение, выведенное на базе пре[д]ставлений А. Н. Фрумкина о природе э.д.с. гальванического элемент[а] правильно отражает количественную связь между физико-химически[ми] свойствами металла и отклонением его нормального потенциала от нул[е]вой точки $\Delta\varphi$ *.

Указанные представления позволяют вывести и уравнение, непосре[д]ственно связывающее потенциал нулевого заряда с работой выхо[да] электрона.

Из уравнения (1) следует, что э.д.с. элемента, составленного [из] какого-либо незаряженного электрода (i) и другого электрода в ста[н]дартных условиях (k), равна

$$\varphi_k^* - \varphi_i^0 = {}_kV_l^* + {}_iV_k - {}_iV_l^0.$$

Полагая ${}_iV_l^0 = \mathrm{const}$ и выражая ${}_iV_k$ через разность работ выхода электро[нов]

---

* Добавим, что сочетание уравнений (1) и (4) позволяет наглядно выявить составляющие э.д.с. гальванического элемента. Для ячейки, состоящей из двух металлов, погруженных в растворы своих ионов, пренебрегая диффузионными потенциалами на жидкостных границах, найдем

$$_1E_2 = (\psi' - \psi'') + \frac{U'_\mathrm{M} - U'_l}{z'} - \frac{U''_\mathrm{M} - U''_l}{z''} = (\psi' - \psi'') + \left(\frac{\Delta F'}{z'} - \frac{\Delta F''}{z''}\right), \quad (13)$$

где $\Delta F'$ — стандартная свободная энергия перехода из раствора в решетку ионов первого металла, а $\Delta F''$ — второго металла. Иначе, каждая из этих величин может быть охарактеризована как работа, затрачиваемая на вывод соответствующих ионов из решетки в раствор. Тогда, представив уравнение (13) в виде:

$$_1E_2 = \left(\frac{\Delta F'}{z'} + \psi'\right) - \left(\frac{\Delta F''}{z''} + \psi''\right), \quad (14)$$

легко видеть, что э. д. с. гальванического элемента определяется разностью между работой, которую в пересчете на единичный заряд нужно затратить на удаление иона в раствор, а электрона в вакуум из первого металла, и такой же работой для второго металла. Это еще, однако, не доказывает, что каждую из этих работ в отдельности целесообразно принять за абсолютный потенциал соответствующего электрода, как это делает, например, Е. А. Каневский [2].

[12], можно написать

$$\varphi^0 = (\varphi_k^* - {}_kV_l^* - \psi_k + \text{const}) + \psi_i. \quad (15)$$

лен этого уравнения, заключенный в скобках, легко рассчитать для юбого из металлов, представленных в табл. 1, поскольку все его слаемые (экспериментальные значения φ^* и ψ и расчетные значения $V_l^* - \text{const} = \frac{1}{z}\Sigma F - \text{const}_2$) в этой таблице приводятся. Воспользовшись этими данными, нетрудно показать, что сумма

$$\varphi^* - \psi - \frac{1}{z}\Sigma F - 0{,}22$$

ействительно остается примерно постоянной для разных металлов исключение составляют галлий и таллий) и равна в среднем $-4{,}78$ V абл. 2).

Таблица 2

Расчетные данные для различных металлов

Me	$\varphi^* - \psi - \frac{1}{z}\Sigma F - 0{,}22$	Me	$\varphi^* - \psi - \frac{1}{z}\Sigma F - 0{,}22$
Ag	—4,80	Al	—4,83
Cu	—4,81	Ga	—5,00
Zn	—4,81	Tl	—4,55
Cd	—4,80	Bi	—4,79
Hg	—4,75		
Pb	—4,80		
Sn	—4,74	Среднее	—4,78

Таким образом

$$\varphi^0 = \psi - 4{,}78. \quad (16)$$

то уравнение несколько отличается от выведенной Р. М. Васениным [3] мпирической зависимости

$$\varphi^0 = 0{,}86\,\psi - 4{,}25. \quad (17)$$

Однако правильность этой последней вызывает сомнения уже хотя ы потому, что Р. М. Васенин при определении постоянных коэффицитов своего уравнения, повидимому, не провел соответствующих расчев и ограничился лишь графическим построением. Кроме того, в числе нных по работам выхода и нулевым точкам, которыми пользовался М. Васенин для своих выводов, встречаются весьма ненадежные (на ример, работа выхода электрона из платины и др.).

Уравнение (17) противоречит линейной зависимости между $\Delta\varphi$ и $(U_M - U_l)$, торая была получена и самим Р. М. Васениным. Поэтому мы, воспользовавшись методом наименьших квадратов, рассчитали эмпирические значения интересующих нас коэффициентов на основе данных о ψ φ^0, приведенных в табл. 1. Расчет по всем точкам дает значение постоянх соответственно 0,92 и —4.40. При этом из общей зависимости (видио, вследствие заниженного значения работы выхода) сильно выпадает чка, соответствующая таллию. Если указанную точку из расчетов исючить, то для остальных десяти металлов эмпирическое уравнение ринимает вид:

$$\varphi^0 = 1{,}02\,\psi - 4{,}88. \quad (18)$$

Уравнение (18) хорошо совпадает с уравнением (16), полученным на новании теоретических соображений. Это обстоятельство можно рас-

сматривать как еще одно подтверждение правильности исходных і жений настоящего исследования. Тем не менее уравнения (16) и могут быть использованы лишь для приближенной оценки нулевы чек различных металлов, но не для точного их расчета. Последнее с но с ненадежностью имеющихся в настоящее время в литературе да по энтропиям гидратированных ионов, теплотам гидратации и, особе по работам выхода электрона [12]. Уравнение (18) может быть полу из независимых соображений. Для этого рассмотрим э. д. с. цепи, ставленной из любого незаряженного и нормального водородного элек да. Эта э. д. с., которая и принимается за потенциал нулевого заряда электрода, равна

$$\varphi_i^0 = {}_iV_l^0 + {}_{\rm Pt}V_i - {}_{\rm Pt-H_2}V_l^*.$$

Как и раньше, принимаем ${}_iV_l^0 = \text{const}$, а

$${}_{\rm Pt}V_i = \psi_i - \psi_{\rm Pt}.$$

Контактный скачок потенциала между платино-водородным электро и раствором, очевидно, определяется свободной энергией перехода во рода из газообразного состояния в состояние гидратированного ио с оставлением электрона в платине *, т. е.

$${}_{\rm Pt-H_2}V_l^* = {}^1/_2\, D_{\rm H_2} + I - H_{\rm H} - T\Delta S_{\rm H_2-H_3O} - \xi - \psi_{\rm Pt},$$

где $D_{\rm H_2} = 103{,}22$ ккал — теплота диссоциации молекулы водорода [1 $I = 312{,}23$ ккал — ионизационный потенциал Н-атома [9]; $H_{\rm H}$ — тепло гидратации H^+-иона (264,0 ккал) [9]; $\Delta S_{\rm H_2-H_3O}$ изменение энтропии п переходе $H_2 \rightarrow H_3O^+$ (— 31,2) [10]. Подставляя указанные значени найдем

$${}_{\rm Pt-H_2}V_l^* = -(109 + \xi + \psi_{\rm Pt})\ \text{ккал} = -(4{,}68 + \xi + \psi_{\rm Pt})\ \text{вольт},$$

и если учесть, что ${}_iV_l^0 + \xi = -0{,}22$ вольт, то получим

$$\varphi_i^0 = \psi_i - 4{,}90. \qquad (19$$

Таким образом, постоянный член в уравнениях (16) — (19) с точность до суммы ${}_iV_l^0 + \xi$ равен свободной энергии превращения газообразно водорода в гидратированный Н'-ион.

Из уравнения (16) и (7) следует, кроме того, что

$$\frac{1}{z}(\Sigma F - \Delta F^*) = {}^{4,56}_{4,68} - \psi, \qquad (20)$$

где $\Delta F^* = z\varphi^*$ — стандартная свободная энергия электродной реакци [10]. Легко показать, что опытные данные действительно укладываются в уравнение (20).

ВЫВОДЫ

1. На основании современной теории электродных потенциалов найдены уравнения, связывающие потенциал нулевого заряда с другими физико-химическими характеристиками.

2. Выяснен физической смысл постоянных, входящих в уравнения (11) и (16).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова.
Уральский химический институт
Свердловск

Поступила
15.II.1955

* При этом предполагается, что между адсорбированным водородом и водородом газообразным имеет место равновесие, т. е. что $\mu_{\rm H\ адс} = \mu_{\rm H_2\ газ}$ (где μ — химические потенциалы).

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во Моск. ун-та, 1952.
Б. В. Эршлер, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 357; Л. И. Антропов, там же, стр. 380.
Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953; 28, 1672, 1872, 1954.
W. Latimer, K. Pitzer, K. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
А. Н. Фрумкин, Journ. Chem. Phys., 7, 552, 1939.
O. Klein, E. Lange, Zs. Elektrochem., 43, 570, 1937.
К. П. Мищенко, Э. И. Квят, Журн. физ. химии, 28, 1451, 1954.
Справочник химика, т. 1, Гостехиздат, М.—Л., 1952.
К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, М., 1954; Журн. физ. химии, 25, 221, 1951.
В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, М., 1954.
Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, Гостехиздат, М, 1949.
К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИИЛ, 1950.
А. Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.

КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. II

К. В. Топчиева и К. Юн-Пин

ВЫВОД КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ И ИХ ПРИМЕНИМОСТЬ

В ранее опубликованной работе [1] нами были даны выводы кинетических уравнений для постадийного описания кинетики дегидратации этилового спирта, протекающей в потоке в присутствии твердых катализаторов.

Для описания кинетики процесса превращения диэтилового эфира в этилен нами была показана применимость уравнения мономолекулярной гетерогенной реакции в потоке, выведенного Г. М. Панченковым [2] для случая, когда исходное вещество адсорбируется слабо, а продукты реакции сильно:

$$k = n_0 [- x - \ln (1 - x)], \quad (1)$$

где k — кажущаяся константа скорости реакции; n_0 — число грамм-молекул исходного вещества, поступающего в начало реакционной зоны в 1 час; x — количество прореагировавшего исходного вещества в относительных единицах.

Уравнение (1) в координатах $y = n_0 x$ и $z = -n_0 \ln (1 - x)$ выражается прямой линией и позволяет графически определить кажущуюся константу скорости реакции.

Уравнение (1) применимо также для описания кинетики превращения этилового спирта в этилен при высоких температурах (от 350°C и выше), когда скорость первой стадии превращения спирта в эфир велика, и кинетика определяется скоростью более медленной стадии — превращения эфира в этилен.

При средних температурах (275—300°C), когда скоростью превращения спирта в эфир нельзя уже пренебречь, при выводе кинетического уравнения дегидратации этилового спирта до этилена необходимо учитывать наличие первой стадии процесса. В этом случае число грамм-молекул диэтилового эфира n_0', образовавшегося на промежуточной стадии дегидратации этилового спирта в реакционной зоне в час, будет равно произведению числа грамм-молекул пропущенного исходного спирта n_0 и общей степени превращения спирта $x_{общ}$:

$$n_0' = n_0 \, x_{общ} \quad (2)$$

Общая степень превращения этилового спирта $x_{общ}$ равна сумме степеней превращения этилового спирта в диэтиловый эфир, определяемый по анализу катализата ($x_{эфир}$) и в этилен ($x_{C_2H_4}$).

$$x_{общ} = x_{эфир} + x_{C_2H_4}. \quad (3)$$

При принятии последовательной схемы реакции дегидратации этилового спирта $x_{общ}$ является степенью превращения спирта в промежуточный диэтиловый эфир.

Дифференциальная форма уравнения скорости превращения спирта в этилен в этом случае имеет вид:

$$n_0 x_{общ} \frac{dx}{dl} = k' \sigma_{A_1} = \frac{k' b_1 (1 - x)}{b_i x}, \quad (4)$$

...е k' — истинная константа скорости реакции; σ_{A_1} — доля поверхности, ...крытая реагирующим веществом A_1; b_1 и b_i—адсорбционные коэффициен... исходного вещества и продуктов реакции; l — длина реакционной ...ны.

Когда достигнуто равновесие на первой стадии превращения этило...го спирта в диэтиловый эфир, $x_{общ}$ становится равновесной степенью ...евращения $x_р$ и для данной температуры опыта является величиной ...стоянной. Вследствие этого уравнение (4) становится интегрируемым. ...осле интегрирования находим выражения для кажущейся константы ...орости реакции:

$$k = n_0 x_р [-x - \ln(1-x)], \qquad (5)$$

...е x — степень превращения этилового спирта в этилен.

В предыдущей работе [1] и на рис. 1 показана применимость дан...

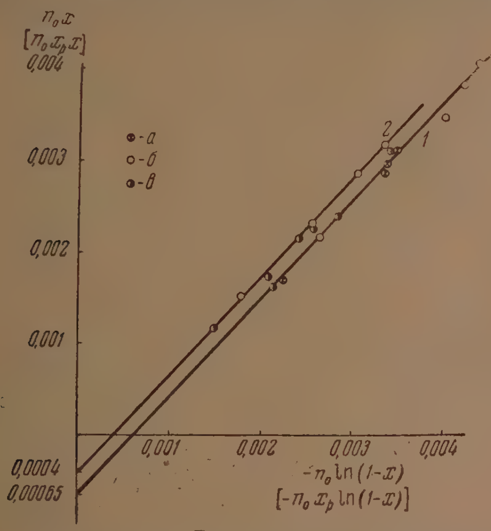


Рис. 1. Кинетика дегидратации спирта и эфира при 275° С на Al_2O_3 (кривая *1*) и 50 : 50 (кривая *2*); *а* — чистый эфир в этилен по уравнению (1); *б* — спирт в этилен [по уравнению (5)]; *в* — эфир, образовавшийся на промежуточной стадии и превратившийся в этилен

...ого уравнения для описания кинетики превращения этилового спирта ...этилен для области, где достигнуто равновесие первой стадии превра...ения спирта в эфир.

Значительно сложнее протекает первая стадия процесса, превращение ...илового спирта в диэтиловый эфир, представляющая собой бимолеку...ярную, обратимую гетерогенную реакцию в потоке:

$$2C_2H_5OH \underset{k_2'}{\overset{k_1'}{\rightleftarrows}} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O,$$

$$2A_1 \rightleftarrows A_2 + A_3.$$

Скорость реакции выражается уравнением:

$$n_0 \frac{dx}{dl} = k_1' \sigma_{A_1}^2 - k_2' \sigma_{A_2} \sigma_{A_3}. \qquad (6)$$

Для случая, когда один из продуктов реакции (A_3) адсорбир[уется] сильно, из уравнения Ленгмюра находим:

$$\sigma_{A_1} = \frac{2b_1(1-x)}{b_3 x}; \qquad \sigma_{A_2} = \frac{b_2}{b_3}; \qquad \sigma_{A_3} = 1.$$

Подставляя выражения σ_{A_i} в формулу (6), получим:

$$n_0 \frac{dx}{dl} = \frac{4k_1' b_1^2 (1-x)^2 - k_2' b_2 b_3 x^2}{b_3^2 x^2}.$$

После интегрирования находим:

$$k_2(4K_p - 1) = 4k_1 - k_2 = n_0 \int_0^x \frac{x^2 dx}{(n-x)(m-x)} =$$

$$= n_0 \left[x + \frac{n^2}{n-m} \ln \frac{n}{n-x} - \frac{m^2}{n-m} \ln \frac{m}{m-x} \right],$$

где

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}; \qquad k_1 = \frac{k_1' b_1^2}{b_3^2} l; \qquad k_2 = \frac{k_2' b_2 b_3}{b_3^2} l;$$

n и m — корни квадратного уравнения:

$$x^2 - \frac{8K_p}{4K_p - 1} x + \frac{4K_p}{4K_p - 1} = 0;$$

$$n, m = \frac{4K_p \pm 2\sqrt{K_p}}{4K_p - 1}; \qquad (\ldots$$

K_p — константа равновесия реакции, которую можно определить из зн[а]чения равновесной степени превращения x_p. При достижении равнов[е]сия скорость реакции равна нулю $(dx/dl) = 0$ и уравнение (7) прин[и]мает вид:

$$4k_1(1 - x_p)^2 - k_2 x_p^2 = 0,$$

откуда

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_p^2}{4(1-x_p)^2}. \qquad (10)$$

Легко показать, что K_p здесь является истинной константой равновесия реакции:

$$2A_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_2 + A_3,$$

$$2a(1-x) \qquad ax \qquad ax,$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [A_1]^2 - k_2 [A_2][A_3].$$

При достижении равновесия

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A_2][A_3]}{[A_1]^2} = \frac{p_2 p_3}{p_1^2}.$$

Парциальные давления компонентов реакции при равновесии соответственно равны:

$$p_1 = (1 - x_p) P; \qquad p_2 = p_3 = \frac{x_p}{2} P.$$

Подставляя значения парциальных давлений в выражение для K_p, находим:

$$K_p = \frac{x_p^2}{4(1-x_p)^2}.$$

ким образом, мы показали, что константа равновесия гетерогенной кции тождественна константе равновесия гомогенной реакции.

Физический смысл корней n и m квадратного уравнения (9) заклюгся в том, что они представляют собой значения, при которых скоть реакции обращается в нуль. Очевидно, что один из корней, именно m, равен равновесной степени превращения x_p. Подставляя ражение K_p из уравнения (10) в уравнение (9) для m, находим

$$m = \frac{4K_p - 2\sqrt{K_p}}{4K_p - 1} = x_p.$$

угой корень определяется из выражения

$$n = \frac{4K_p + 2\sqrt{K_p}}{4K_p - 1} = \frac{x_p}{2x_p - 1}.$$

ким образом уравнение (8) принимает окончательный вид:

$$4k_1 - k_2 = n_0\left[x + \frac{n^2}{n - x_p}\ln\frac{n}{n - x} - \frac{x_p^2}{n - x_p}\ln\frac{x_p}{x_p - x}\right]. \quad (11)$$

правой части этого уравнения все значения известны. x — общая степь превращения этилового спирта, определяемая из опыта.

Уравнение (11) описывает кинетику превращения этилового спирта в тиловый эфир и в координатах $y = n_0 x$ и $z = n_0\left[\frac{n^2}{n - x_p}\ln\frac{n}{n - x} - \frac{x_p^2}{n - x_p}\ln\frac{x_p}{x_p - x}\right]$ дает прямую линию, а отрезок, отсекаемый на оси инат, дает значение $4k_1 - k_2$. Зная значение K_p из уравнения (10) и ность $4k_1 - k_2$, можно определить константу скорости прямой и обной реакций.

Для последовательной реакции дегидратации этилового спирта, перстадия которой является бимолекулярной обратимой:

$$2C_2H_5OH \rightleftarrows H_2O + (C_2H_5)_2O \rightarrow 2C_2H_4 + H_2O,$$

ференциальная форма кинетического уравнения первой стадии с учевторой имеет вид:

$$n_0\frac{dx}{dl} = \frac{4k_1(1 - x)^2 - k_2x^2(1 - y^2)}{x^2(1 + y)^2}. \quad (12)$$

и второй стадии, учитывая первую, находим

$$\frac{1}{2}n_0 x\frac{dy}{dl} = \frac{k_3(1 - y)}{1 + y}, \quad (13)$$

x — общая степень превращения этилового спирта; y — степень превраения промежуточного диэтилового эфира в этилен; $k_3 = k'_3 b_2 b_3$ — станта скорости второй стадии. Делением выражения (13) на выраже(12) получаем:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2k_3x(1 - y^2)}{4k_1(1 - x)^2 - k_2x^2(1 - y^2)}. \quad (14)$$

Это дифференциальное уравнение не решается простым способом. иближенное решение не дало положительных результатов, так как рвое и второе приближения имели медленную сходимость. Поэтому отказались от точного вывода полного кинетического уравнения,

описывающего всю кинетику реакции дегидратации этилового спир[а] проводили расчет постадийно. Для расчета первой стадии испол[ьзова]лось уравнение (11), для расчета второй стадии — уравнение (5), [для] расчета кинетики дегидратации чистого эфира и кинетики дегидра[тации] этилового спирта при высоких температурах (выше 350° С) примен[ялось] уравнение (1).

В табл. 1 и на рис. 2 приведены данные по кинетике превращ[ения] этилового спирта в диэтиловый эфир на окиси алюминия, рассчита[нные] по уравнению (11).

Таблиц[а 1]

n_0	x	$\frac{x_p^2}{n-x_p}\lg\frac{x_p}{x_p-x}$ (I)	$\frac{n^2}{n-x_p}\lg\frac{n}{n-x}$ (II)	$2{,}3\,n_0\,[\text{II}-\text{I}]$	[illegible]
225°; $x_p=0{,}52$; $n=13$; $\frac{n^2}{n-x_p}=13{,}54$; $\frac{x_p^2}{n-x_p}=0{,}2167$					
0,00733	0,356	0,01086	0,1639	0,00258	0,00
0,01111	0,279	0,00724	0,1273	0,00307	0,00
0,01660	0,210	0,00486	0,0978	0,00343	0,00
0,02100	0,190	0,00128	0,0867	0,00400	0,00
250°; $x_p=0{,}6$; $n=3$; $\frac{n^2}{n-x_p}=3{,}75$; $\frac{x_p^2}{n-x_p}=0{,}15$					
0,0083	0,560	0,1764	0,3363	0,00305	0,004
0,0132	0,500	0,1168	0,2970	0,00547	0,006
0,0167	0,460	0,0948	0,2711	0,00677	0,007
0,0250	0,391	0,0687	0,2273	0,00912	0,009
0,0400	0,325	0,0510	0,1867	0,01248	0,013
0,0500	0,300	0,0452	0,1714	0,01452	0,015
275°; $x_p=0{,}72$; $n=1{,}636$; $\frac{n^2}{n-x_p}=2{,}922$; $\frac{x_p^2}{n-x_p}=0{,}5183$					
0,02703	0,580	0,3586	0,5555	0,01225	0,015
0,04020	0,512	0,2796	0,4766	0,01822	0,020
0,05463	0,450	0,2208	0,4080	0,02352	0,024
0,07094	0,405	0,1861	0,3612	0,02856	0,028
0,10640	0,292	0,1170	0,2496	0,03243	0,031
300°; $x=0{,}82$; $n=1{,}281$; $\frac{n^2}{n-x_p}=3{,}56$; $\frac{x_p^2}{n-x_p}=1{,}457$					
0,0618	0,660	1,0350	1,1190	0,01167	0,040
0,0659	0,640	0,9603	1,0700	0,01667	0,042
0,0824	0,610	0,8628	1,0000	0,02599	0,050
0,0988	0,596	0,8363	0,9804	0,03268	0,058
0,1318	0,540	0,6806	0,8487	0,05097	0,071

Из рисунка видно, что точки хорошо ложатся на прямые, идущие [па]раллельно друг другу для разных температур.

Значения констант скорости реакции приведены в табл. 2.

На рис. 3 приведена зависимость $\lg K_p$ от $1/T$. Из рисунка видно,

нстанта равновесия этой каталитической реакции подчиняется уравнию изотермы реакции:

$$\lg K_p = -\frac{4740}{T} + 8,915.$$

Тепловой эффект реакции дегидратации этилового спирта в диловый эфир, рассчитанный из уравнения изотермы реакции, равен 700 кал/моль.

На рис. 4 представлена зависимость $\lg k_1$ (кривая 1) и $\lg k_2$ (кривая 2) $1/T$. По уравнению Аррениуса были рассчитаны значения энергии акваци прямой и обратной реакций. Для прямой реакции дегидратации илового спирта в диэтиловый эфир получено значение 22 600 кал/моль. ля обратной реакции — гидратаи диэтилового эфира в этиловый ирт — всего лишь 3500 кал/моль.

Уравнение (11) выведено для реции превращения спирта в эфир з учета второй стадии — дальнейего превращения эфира в этилен. днако если этилен образуется в значительных количествах, то шибка в определении константы вновесия невелика. Действитель-, при учете второй стадии процес- выражение константы равновесия акции из уравнения (12) имеет едующий вид:

$$4k_1(1 - x_p)^2 - k_2 x_p^2 (1 - y^2) = 0;$$

$$K^* = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_p^2(1 - y^2)}{4(1 - x_p)^2}, \qquad (15)$$

е. значение K_p, полученное по уравнию (10), отличается от значения, олученного по уравнению (15) учетом второй стадии процесса), на ножитель $(1 - y^2)$.

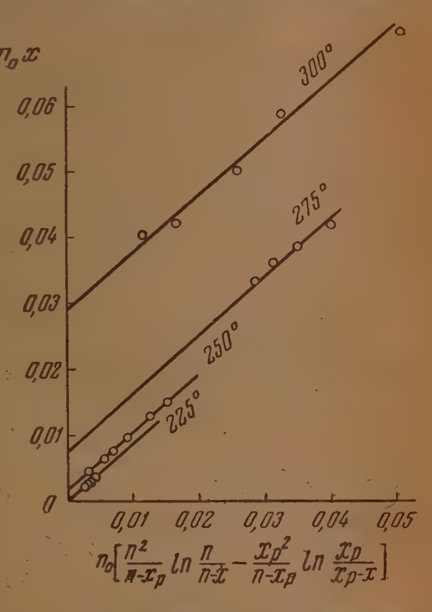


Рис. 2. Кинетика превращения спирта в эфир на Al_2O_3, рассчитанная по уравнению (11)

Наибольшая ошибка, допущенная при расчете констант равновесия з учета второй стадии процесса, не превышает 2%, т. е. не превышает

Таблица 2

Температура реакции T° K	498	523	548	573
$\frac{1}{T}\cdot 10^{-4}$	20,08	19,12	18,25	17,45
K_p	0,2934	0,5625	0,6525	5,1870
$4k_1 - k_2$	0,0002	0,0016	0,0080	0,029
k_1	0,00034	0,00072	0,00236	0,00772
k_2	0,00115	0,00128	0,00143	0,00149
$\lg K_p$	$\bar{1},4675$	$\bar{1},7501$	0,2181	0,7149
$\lg k_1$	$\bar{4},5315$	$\bar{4},8573$	$\bar{3},3720$	$\bar{3},8876$
$\lg k_2$	$\bar{3},0607$	$\bar{3},1072$	$\bar{3},1541$	$\bar{3},1732$

точности проведения эксперимента. Погрешность в расчете констант ско-
рости прямой и обратной реакций была также не более 2%.

Из кинетических данных, полученных при высоких температу-
(от 350 до 450° С), на катализаторе чистой окиси алюминия и алюмо-
катах состава 50% Al_2O_3:50% SiO_2 и 16% Al_2O_3:84% SiO_2, была рас-
тана энергия активации образования этилена из этилового спирта и

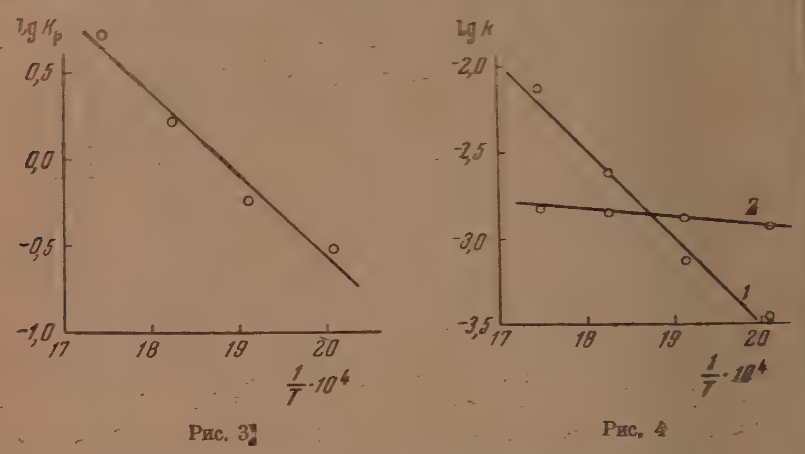


Рис. 3. Зависимость lg K_p от $\frac{1}{T}$ для превращения спирта в эфир

Рис. 4. Зависимость lg k от $\frac{1}{T}$ для превращения спирта в эфир. Кривая 1 — дл
прямой реакции; кривая 2 — для обратной реакции

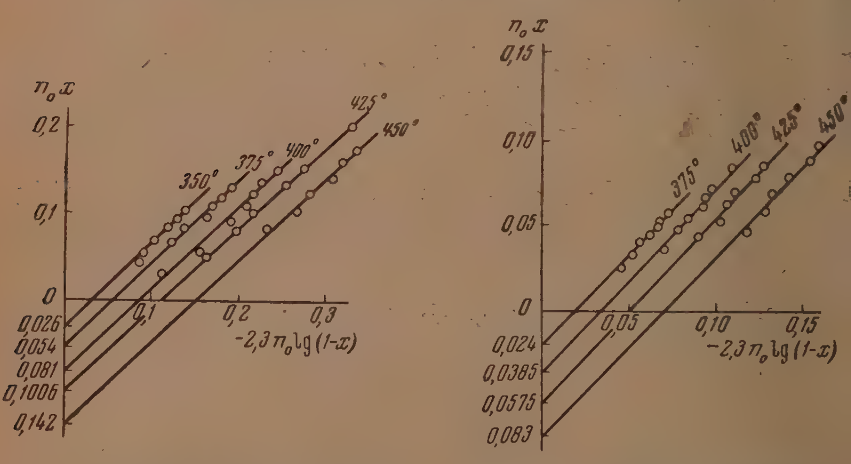


Рис. 5. Кинетика дегидратации спирта на Al_2O_3

Рис. 6. Кинетика дегидратации эфира на Al_2O_3

этилового эфира*. При указанных условиях проведения опытов кинети-
ка дегидратации этилового спирта и эфира описывается уравнением (1
Кинетические данные этих опытов приведены на рис. 5—10. В табл
приведены значения констант скорости дегидратации этилового спир
и эфира.

* В указанных условиях проведения опытов при дегидратации спирта количест
эфира в катализе не превышало 5%, а нахождение спирта при дегидратаци
эфира не превышало 3%.

Таблица 3

Катализатор и вещество	T° K	k	lg k	Энергия активации в кал/моль
На Al_2O_3 для спирта	623	0,0260	$\bar{2}$,4150	
	648	0,0460	$\bar{2}$,6628	
	673	0,0750	$\bar{2}$,8780	14 670
	698	0,1006	$\bar{1}$,0253	
	723	0,1340	$\bar{1}$,1271	
На Al_2O_3 для эфира	623	0,0240	$\bar{2}$,3802	
	648	0,0385	$\bar{2}$,5855	14 210
	673	0,0575	$\bar{2}$,7597	
	698	0,0830	$\bar{2}$,9191	
На 50 : 50 для спирта	623	0,0130	$\bar{2}$,1139	
	648	0,0185	$\bar{2}$,2672	
	673	0,0360	$\bar{2}$,5563	14 760
	698	0,0500	$\bar{2}$,6990	
	723	0,0740	$\bar{2}$,8692	
На 50 : 50 для эфира	623	0,0095	$\bar{3}$,9777	
	648	0,0168	$\bar{2}$,2041	
	673	0,0260	$\bar{2}$,4150	14 320
	698	0,0390	$\bar{2}$,6911	
	723	0,0535	$\bar{2}$,7284	
На 16 : 84 для спирта	673	0,0140	$\bar{2}$,1461	
	698	0,0215	$\bar{2}$,3324	
	723	0,0325	$\bar{2}$,5122	14 550
	748	0,0420	$\bar{2}$,6231	
На 16 · 84 для эфира	648	0,0070	$\bar{3}$,8451	
	673	0,0112	$\bar{2}$,0492	
	698	0,0175	$\bar{2}$,2430	14 500
	723	0,0250	$\bar{2}$,3979	
	748	0,0320	$\bar{2}$,5051	

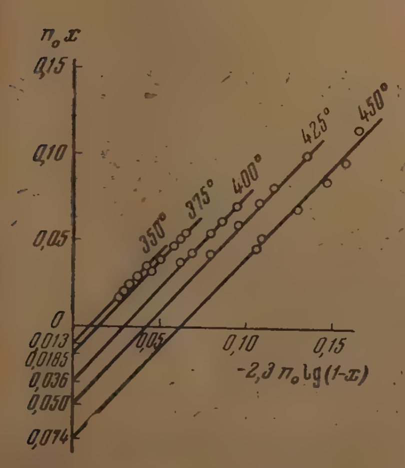


Рис. 7. Кинетика дегидратации спирта на 50 : 50

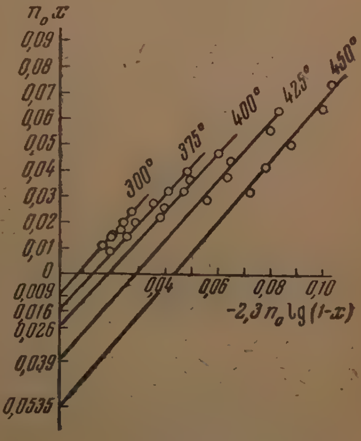


Рис. 8. Кинетика дегидратации эфира на 50 : 50

На рис. 11 и 12 графически представлена зависимость $\lg k$ от $1/T$. [...] рис. 11 и 12 видно, что все прямые как для реакции дегидратации эти[...] вого спирта, так и для реакции дегидратации диэтилового эфира на с[...] си алюминия и на алюмосиликатах имеют одинаковый наклон и пар[...] лельны друг другу, что указывает на то, что энергия активации [...]

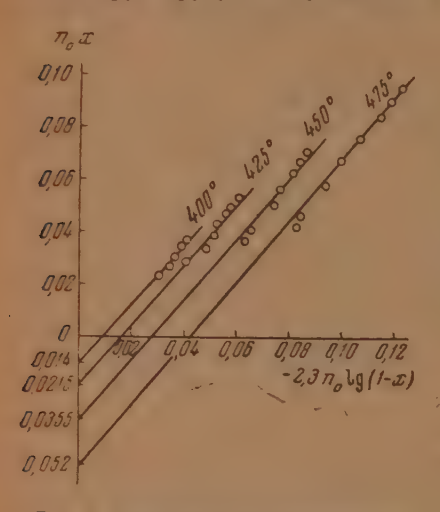


Рис. 9. Кинетика дегидратации спирта на 16 : 84

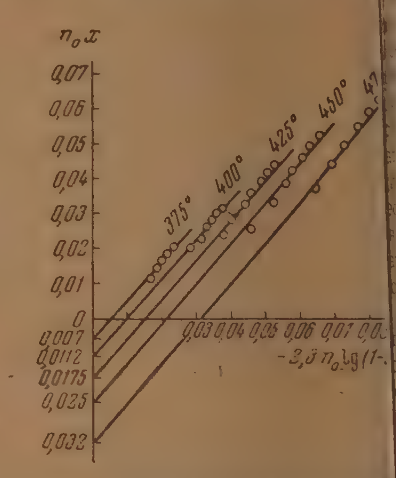


Рис. 10. Кинетика дегидратации эфира на 16 : 84

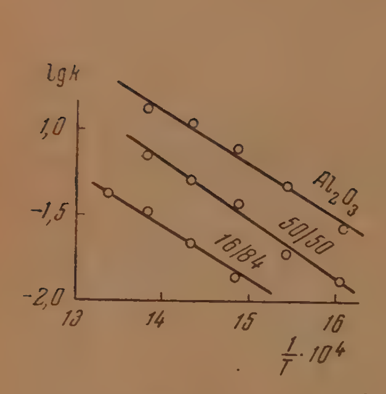


Рис. 11. Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ для дегидратации спирта

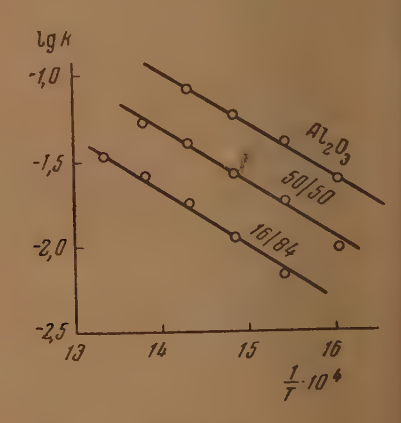


Рис. 12. Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ для дегидратации эфира

образования этилена из этилового спирта и диэтилового эфира на разны[х] катализаторах имеет одинаковое значение, равное в среднем 1450[0] кал/моль, что хорошо совпадает с данными, известными в литературе [3].

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ

Нами показано [4], что общая степень превращения спирта в этиле[н] при 320°C растет непрерывно с увеличением содержания окиси алюмини[я] в алюмосиликатных катализаторах, степень же превращения спирта [в] диэтиловый эфир при этом проходит через максимум. Однако при 250[...]

ксимума выхода эфира в зависимости от состава не наблюдается. На нований этих и более поздних [5] данных было сделано заключение об нотипности активных центров реакции дегидратации спирта и эфира и окись алюминия является основным дегид-тирующим компонентом в алюмосиликатных тализаторах.

Однако для такой реакции, как дегидратация ирта, протекающей по консекутивному меха-зму, определение активности по степени пре-ащения является не строгим и может привести к убым ошибкам [6], особенно, когда стандартные ловия для разных катализаторов будут отве-ть разным временам контакта, соответствую-м восходящей или нисходящей ветви кинети-кой кривой. Поэтому правильной и опреде-ющей характеристикой активности катали-торов могут служить только константы их ско-стей.

Зависимость констант скорости дегидратации ирта и эфира при разных температурах от става алюмосиликатных катализаторов приве-на в табл. 4 и 5 на рис. 13 и 14. В табл. 6 и на с. 15 приведена зависимость удельной констан- скорости дегидратации этилового спирта и ира от состава катализаторов при 425°С. Из приведенных рисунков дно, что активность, выраженная через константы скорости дегидра-ции спирта и эфира, является линейной функцией содержания окиси юминия в алюмосиликатных катализаторах. Интересно заметить, что ликагель до 400°С практически не активен для дегидратации этилового

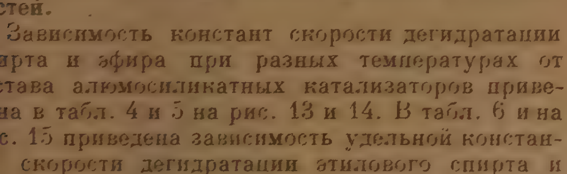


Рис. 13. Зависимость константы скорости дегидратации спирта от содержания Al_2O_3 в катализаторе

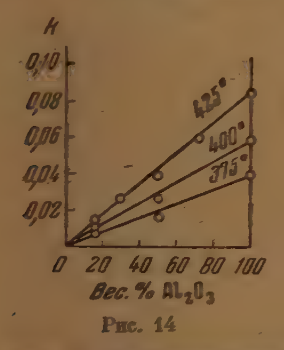


Рис. 14

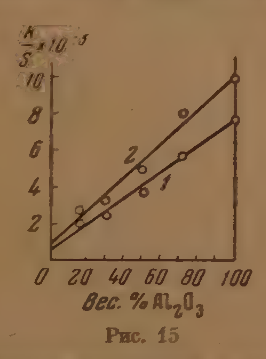


Рис. 15

Рис. 14. Зависимость константы скорости дегидратации эфира от содержания Al_2O_3 в катализаторе

Рис. 15. Зависимость удельной константы скорости дегидратации эфира (кривая *1*) и спирта (кривая *2*) от содержания Al_2O_3 в катализаторе при 425° С

пирта и эфира. Заметная каталитическая активность силикагеля проявется лишь при температуре выше 400°С.

Значения констант скоростей, отнесенных к одному атому алюминия а поверхности катализатора, приведены в табл. 7*. Из таблицы видно, то константа скорости дегидратации спирта и эфира, отнесенная к од-

* При вычислении этих данных было сделано допущение, что окись алюминия спределяется равномерно как на поверхности, так и в объеме. Площадка каталитически активной ячейки была принята равной 8Å^2.

Таблица 4

Состав катализатора в вес. %		Константы скорости		
Al_2O_3	SiO_2	400°	425°	450°
16	84	0,014	0,019	0,032
30	70	—	0,034	—
50	50	0,036	0,050	0,074
72	28	—	0,083	—
100	0	0,075	0,101	0,134

Таблица 5

Состав катализатора в вес. %		Константы скорости		
Al_2O_3	SiO_2	375°	400°	425°
16	84	0,0070	0,0112	0,0145
30	70	—	—	0,0260
50	50	0,0168	0,0260	0,0390
72	28	—	—	0,0590
100	0	0,0385	0,0575	0,0830

Таблица 6

Состав катализатора в вес. %		Удельн. поверхность (БЭТ) в $\frac{м^2}{см^3}$	Насыпной вес в $\frac{г}{см^3}$	Удельная константа скорости дегидратации	
Al_2O_3	SiO_2			спирта $\frac{k_1}{S}\cdot 10^{-5}$	эфира $\frac{k_2}{S}\cdot 10^{-5}$
16	84	440	0,48	2,9	2,1
30	70	500	0,49	3,3	2,6
50	50	460	0,57	4,9	3,9
72	28	420	0,61	8,3	5,9
100	0	250	0,67	10,0	7,9

Таблица 7

Состав катализатора в вес. %		Число атомов на поверхности 1 см³ катализатора $N\cdot 10^{-19}$	Константа скорости дегидратации, отнесенная к 1 атому алюминия на поверхности катализатора	
Al_2O_3	SiO_2		для спирта $\frac{k_1}{N}\cdot 10^{22}$	для эфира $\frac{k_2}{N}\cdot 10^{22}$
16	84	4,2	4,6	3,5
30	70	9,2	3,6	3,3
50	50	16,4	3,0	2,4
72	28	25,6	3,2	2,3
100	0	21,0	4,8	3,9

му атому алюминия, является величиной постоянной, не зависящей от става катализатора. Аналогичные данные были получены и Г. К. Боресвым с сотрудниками [7].

Все установленные факты — линейная зависимость констант скорости гидратации этилового спирта и эфира от состава катализатора, практиское равенство кажущейся энергии активации этих реакций на окиси юминия и алюмосиликатах, постоянство значений констант скости, отнесенных к одному атому алюминия катализатора, а также неменность констант скорости для дегидратации спирта и эфира на исходм и отравленном ионами натрия катализаторе [5], — указывают на то, о активные центры для реакции дегидратации этилового спирта и диилового эфира являются одними и теми же и что окись алюминия явется основным активным компонентом алюмосиликатных катализаторов реакции дегидратации спирта и эфира. На основании полученных данх можно сделать вывод, что ион водорода алюмосиликатной структу, принимающий участие в реакциях углеводородов, не оказывает затного каталитического действия на реакцию дегидратации, которая язана с гидроксильными группами алюминия.

ВЫВОДЫ

1. Даны уравнения, описывающие постадийно кинетику дегидратаии этилового спирта на окиси алюминия и алюмосиликатных каталиторах. Показано, что кинетика первой стадии — дегидратации спирта эфир — описывается уравнением (11) бимолекулярной обратимой гетеогенной реакции в потоке, когда один из продуктов реакции адсорбиуется сильно. Для средних температур кинетика превращения спирта этилен описывается уравнением (5), в которые введен множитель x_p, итывающий образование эфира по последовательной схеме реакции ля превращения эфира в этилен и спирта в этилен при высоких темературах (выше 350°C) показана применимость уравнения (1), выведенюго Г. М. Панченковым.

2. Найдено, что тепловой эффект каталитической дегидратации этиювого спирта в диэтиловый эфир равен 21 700 кал/моль. Кажущаяся ергия активации прямой реакции равна 22 600 кал/моль, а кажущаяся ергия активации обратной реакции — 3500 кал/моль.

3. Установлено, что энергия активации образования этилена из этилоюго спирта и диэтилового эфира на окиси алюминия и алюмоксиликатых катализаторах разного состава имеет одинаковое значение, равное 4 500 кал/моль.

4. Показана однотипность активных центров для реакции дегидратаии спирта и эфира на окиси алюминия и алюмосиликатных катализарах и что основным дегидратирующим компонентом в алюмосиликаах является свободная окись алюминия с гидроксильными группами на поверхности. Ион водорода алюмосиликатной структуры, принимаюий участие в реакциях углеводородов, не оказывает заметного аталитического действия на реакцию дегидратации.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 4.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Вестник МГУ, № 2, 89, 1953.
Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 22, 209, 1948.
Т. В. Антипина, Канд. диссертация, Москва, МГУ, 1949.
К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Вестник МГУ, № 12, 39, 1952.
К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, ДАН, 101, 305, 1955.
А. В. Фрост, Изв. Туркм. филиала АН СССР, 3, 58, 1949.
Г. К. Боресков, В. А. Дзисько и Н. П. Ясевич, Журн. физ. химии, 28, 835, 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев

Попытки применения стеклянного электрода для измерения pH концентрирова ных растворов кислот показали [1—3], что в растворах с pH ниже 1—2 потенци стеклянного электрода отклоняется от потенциала водородного электрода. По абсолю ной величине эти отклонения возрастают с ростом концентрации кислоты, по знаку противоположны ранее обнаруженным щелочным ошибкам стеклянного электро в связи с чем ошибки стеклянного электро в кислых растворах были названы «отриц тельными» или «кислыми» ошибками.

При одном и том же pH величина кисл ошибки зависит от природы кислоты и сор электродного стекла.

Проводя калибровку стеклянных элек родов в очень широком диапазоне pH, Н. А. И майлов и А. М. Александрова [4, 5] вперв обнаружили, что калибровочная кривая сте лянного электрода из стекла Юза в силь кислой области проходит через явно вы женный минимум (рис. 1). Калибровочная кр вая стеклянного электрода из стекла Ма Инneса и Дола хотя и обнаруживает в кисл области отступление от прямолинейности, через минимум обычно не проходит.

Интересно отметить, что угловой коэфф циент для «отрицательной» ветви калибров ной кривой по абсолютной величине имеет же значение, что и угол наклона «полож тельной» ветви: $\vartheta = 58$ mV. Таким образом, либровочная кривая стеклянного электро из стекла Юза в кислой области имеет симм ричный вид (рис. 1).

Рис. 1. Вид калибровочной кривой стеклянного электрода в кислой области

Сравнение свойств стеклянного электрода из стекла Юза в растворах различн кислот, проведенное Н. А. Измайловым и А. М. Александровой [6], показало, положение минимума калибровочной кривой определяется природой кислоты. Т в растворах HCl минимум наблюдался при pH $\approx -0{,}2$, а в растворах H_2SO_4 — pH $\approx -0{,}9$. Начало отклонений калибровочной кривой от прямолинейности набл далось соответственно при pH = 1 для HCl и pH = —0,2 для H_2SO_4. Н. А. Измай и А. М. Александрова [7,8] показали экспериментально, что в сильно кислой обл (при pH $<$ pH$_{\text{мин}}$) стеклянный электрод приобретает функцию обратимого анионн электрода. Так, в сериях растворов, составленных из солей в концентрированных р творах соответствующих кислот, потенциал стеклянного электрода обнаруживал нейную зависимость от логарифма активности анионов. Следовательно, в сильно к лых растворах стеклянный электрод становится электродом второго рода. Теор ческих истолкований такого превращения нет.

Теория стеклянного электрода Б. П. Никольского [9, 10], в основе которой ле представления об обмене ионами водорода и натрия (или другими катионами) ме стеклом и раствором, хорошо объясняет водородную, катионную и смешанную в родно-катионную функцию стеклянного электрода. Вместе с тем теория Б. П. Нико ского не рассматривает поведения стеклянного электрода в сильно кислых раствор в которых стеклянный электрод приобретает функцию анионного электрода. Пер сение представлений об ионном обмене на кислую область встречает определенные тр ности, так как согласно сложившимся представлениям анионы в стекле связаны ме собой и не способны перемещаться, а тем более обмениваться на анионы из раство

Теория «кислых» ошибок Дола [3,11], предполагающая участие молекул в в электродном процессе, как показали работы Н. А. Измайлова с сотрудника [6,12—14], не выдерживает экспериментальной проверки.

В настоящее время в литературе отсутствуют сколько-нибудь об нованные представления о механизме ошибок стеклянного электр

кислотах. Это указывает на необходимость систематического исследования взаимодействия стеклянного электрода с анионами, а также с катионами в кислых растворах.

В данной работе выяснялся механизм ошибок стеклянного электрода, зникающих в кислой области. Для этого методом радиоактивных индиторов исследовалась адсорбция анионов и катионов на стеклянном электроде в кислой области. Высокая чувствительность метода позволила личественно измерять сорбционные эффекты непосредственно на поверхности стекла уже при нескольких минутах погружения, т. е. при времени, соответствующем времени измерения pH со стеклянным электродом. меренные в определенных условиях величины сорбционных эффектов поставлены со значениями потенциала, приобретаемого стеклянным ектродом в этих же условиях.

В работе применялись радиоактивные изотопы Br^{82} (период полураспа- $T = 34$ часа), S^{35} ($T = 87{,}1$ дня), Na^{24} ($T = 15{,}1$ часа) и Ca^{45} ($T =$ 152 дня).

Объектами исследования служили шарообразные стеклянные электро- и стеклянные пластинки из электродного и неэлектродного стекла. рактер адсорбционных зависимостей для электродов и пластинок был ним и тем же. Основная часть измерений проведена со стеклянными астинками, так как в этом случае наблюдаемые сорбционные эффекты гко получают количественное выражение.

Уровень погружения стеклянных электродов в растворы стандартизивался. Для облегчения количественной интерпретации погружение стеянных пластинок осуществлялось таким образом, что с раствором соикасалась только одна грань пластинки, тщательно отполированная.

Стеклянные пластинки обрабатывались растворами соляной кислоты чно так же, как и стеклянные электроды. Специальные опыты показали, о адсорбционная емкость подготовленных таким образом пластинок впадала в пределах 15—20%. Равномерность поглощения контроливалась путем получения радиоавтографов излучающей поверхности. ромывка образцов производилась в воспроизводимых условиях.

Измерение радиоактивности пластинок производилось при помощи рцевого счетчика с тонким слюдяным окном, помещенного в свинцовую щиту. Исследуемые образцы размещались в стандартных условиях по ношению к счетчику.

Измеренные интенсивности излучения для стеклянных пластинок ресчитывались на адсорбцию ионов на 1 см² видимой поверхности стек- по формуле:

$$N = \frac{(P + P^*)\, N_A\, I_0}{I_0^* \eta S}, \quad (1)$$

е N — число адсорбированных ионов в 1 см² видимой поверхности; — количество стабильного элемента в исследуемом растворе в граммомах; P^* — количество элемента в радиоактивном препарате, вводимом раствор, выраженное в грамм-атомах; N_A — число Авогадро; I_0 — загистрированная счетчиком интенсивность излучения в имп./мин., ресчитанная на условный нуль времени; I_0^* — полная интенсивность лучения данного раствора в имп./мин., пересчитанная на условный нуль емени; η — коэффициент счета; S — площадь стеклянной пластинки см²).

За условный нуль времени принималось определенное значение времени между началом и концом данной серии измерений. Пересчет производился на основании основного закона радиоактивного распада:

$$\lg I_0 = \lg I + \frac{\lambda}{2{,}3}\tau; \quad (2)$$

$$\lg I_0^* = \lg I^* + \frac{\lambda}{2{,}3}\tau^*, \quad (3)$$

где I — зарегистрированная счетчиком интенсивность излучения имп./мин. за вычетом фона; λ— постоянная распада (λ — $0{,}69/T$); τ — вр в минутах от момента измерения до времени, соответствующего условн нулю [со знаком плюс (+), если измерение проводилось после условн нуля времени, и со знаком минус (—), если измерение проводилось условного нуля]; I^* — интенсивность излучения вводимого в раст радиоактивного препарата (по паспорту); τ^* — время от моме измерения радиоактивности препарата (по паспорту) до условного ну времени.

Коэффициент счета η равен отношению зарегистрированной счетчик интенсивности излучения к полному значению интенсивности излучен от данного образца. Для определения величины η для данных геометр ческих условий и для данного изотопа на поверхность пластинок тонк равномерным слоем наносился радиоактивный препарат с известной и тенсивностью излучения, рассчитанной по данным, взятым из паспор радиоактивного препарата.

Поправки на распад [уравнение (2)] вводились лишь при работе с к роткоживущими изотопами Br^{82} и Na^{24}.

В результате предварительных опытов было установлено, что чис ионов данного сорта, адсорбированных поверхностью стекла, завис от ряда факторов, в том числе от кислотности раствора, концентрац адсорбируемых ионов, времени погружения в раствор и времени промы ки. Эти зависимости исследовались в работе.

Опыты с Br^{82} проводились в сериях растворов, составленных из H и NaBr таким образом, что общая концентрация ионов брома и удельна радиоактивность большинства растворов каждой серии оставались п стоянными.

Результаты исследования в первой серии растворов приведены табл. 1. В третьем столбце таблицы указано время погружения раствор. Для раствора с pH = —0,56 уравнение (1) записываетс

Таблица 1

Зависимость интенсивности излучения стеклянных пластинок из стекла Юза от pH раствора, времени погружения и времени промывки (первая серия)

pH	c_{Br}	t	I_0 после промывки в мл					
			2	5	10	830	4110	8210
—0,56	6,03	15 мин.	158	119	103	82	79	68
—0,56	6,03	1 ч. 30 мин.	290	262	213	198	197	164
—0,56	6,03	4 ч. 30 мин.	—	—	428	—	360	—
—0,56	6,03	6 ч. 09 мин.	—	—	449	—	396	—
—0,20	2,48	15 мин.	117	77	80	67	63	61
—0,20	2,48	1 ч. 30 мин.	155	143	143	132	124	110
0,13	2,48	15 мин.	162	128	104	91	83	70
0,13	2,48	1 ч. 30 мин.	218	197	160	156	147	146
0,13	2,48	4 ч. 01 мин.	—	—	295	—	250	—
0,40	2,48	15 мин.	96	66	60	54	52	44
0,40	2,48	1 ч. 30 мин.	163	137	133	112	112	97
1,10	2,48	15 мин.	178	32	34	0	0	—
1,10	2,48	1 ч. 30 мин.	92	68	40	—	—	—
1,27	2,48	15 мин.	51	27	9	7	7	—
1,27	2,48	1 ч. 30 мин.	67	48	36	38	36	33
7,0	2,48	15 мин.	30	27	28	15	13	9
7,0	2,48	1 ч. 30 мин.	13	8	7	7	7	8
12,5	0,076	15 мин.	52	24	0	0	0	—
12,5	0,076	1 ч. 30 мин.	24	0	0	0	0	8

ак $N = 8{,}40 \cdot 10^{13} I_0$ атом/см²; для растворов с pH от —0,2 до 7 — как $= 5{,}75 \cdot 10^{13} I_0$ атом / см².

Раствор с pH = 12,5 исследовался для сравнения. Этот раствор представлял собой щелочной буферный раствор, меченный солью $NaBr^{82}$. Для этого раствора $N = 5{,}86 \cdot 10^{11} I_0$ атом/см². Табл. 1 показывает, что адсорбция ионов брома в щелочных, нейтральных и слабо кислых растворах практически не наблюдается. При увеличении кислотности вплоть до значений pH = 1—2 наблюдаются заметные сорбционные эффекты, которые резко возрастают при дальнейшем уменьшении pH раствора (рис. 2). Табл. 1 также показывает, что адсорбированные ионы десорбируются в процессе промывки, хотя десорбция протекает довольно медленно. Кро-

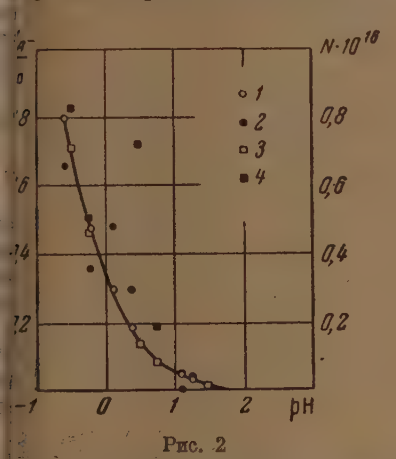


Рис. 2

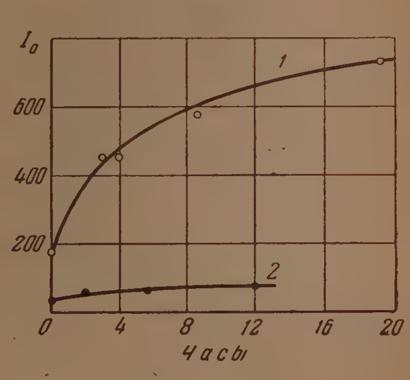


Рис. 3

Рис. 2. Адсорбция ионов брома на стекле Юза. $t = 15$ мин., $V = 4100$ мл. 1 — 1-ая серия, рассчитанная 2 — 1-я серия, экспериментальная, 3 — 2-я серия, рассчитанная, 4 — 2-я серия, экспериментальная

Рис. 3. Адсорбция ионов брома на стеклянных электродах в 6N HCl. 1 — стекло Юза, 2 — стекло Мак-Иннеса и Дола

ме того, приведенные данные показывают, что число адсорбированных в данном растворе анионов возрастает со временем погружения. В сильно кислых растворах за время опытов адсорбционное равновесие еще не достигалось. Справедливость этого положения для электродов (из стекла Юза) иллюстрируется рис. 3. На рис. 3 представлена зависимость интенсивности излучения двух стеклянных электродов от времени погружения в раствор 6N. HCl + 1,65 г/л $NaBr^{82}$. Электроды имели приблизительно одинаковые размеры и располагались на равном расстоянии от окна счетчика.

Представленные результаты показывают, что при сопоставлении данных адсорбцию следует относить к определенному значению времени погружения и промывки (в стандартных условиях).

Результаты измерений во второй серии растворов HBr (при 15 мин. погружения и 4100 мл промывной воды) представлены на рис. 2. Во второй серии растворов pH изменялся от —0,46 до 7. В растворе с pH = —0,46 $c_{Br} = 4{,}56$ н., $N = 4{,}64 \cdot 10^{14} I_0$ атом./см²; в остальных растворах $c_{Br} = 2{,}33$ н., $N = 2{,}32 \cdot 10^{14} I_0$ атом. см². Зависимости адсорбции от времени погружения и промывки точно такие же, как и в первой серии.

Нами исследовалась также адсорбция анионов в растворах Na_2SO_4 в воде и в водных растворах H_2SO_4. Установлено, что адсорбция анионов в нейтральных и кислых растворах вплоть до 16,5 N не наблюдается. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты, как видно из рис. 4,

адсорбция анионов резко возрастает. Серная кислота с концентраці выше 16,2N представляла собой насыщенные растворы Na_2SO_4 в H_2S(В этих растворах $N = 2{,}18 \cdot 10^{13} I_0$ атом/см². Отдельные опыты в к(центрированных растворах показали, что адсорбция анионов в серн кислоте возрастает со временем погружения, а десорбция является м(ленным процессом. В целом характер адсорбции анионов в бромистоі дородной и серной кислотах совпадает.

Для выяснения механизма адсорбции анионов проведено исследован адсорбции ионов натрия в растворах соляной кислоты с концентраци от 0,06 до 6,0 н. (табл. 2) и ионов кальция в растворе азотной кисло

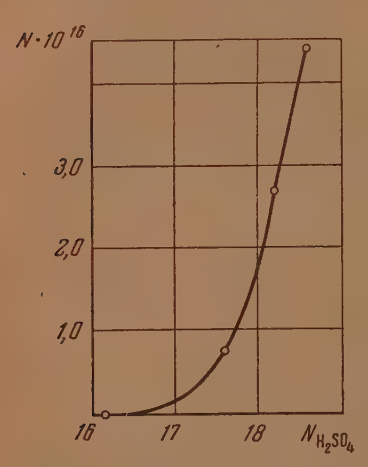


Рис. 4. Адсорбция анионов на стекле Юза в растворах серной кислоты

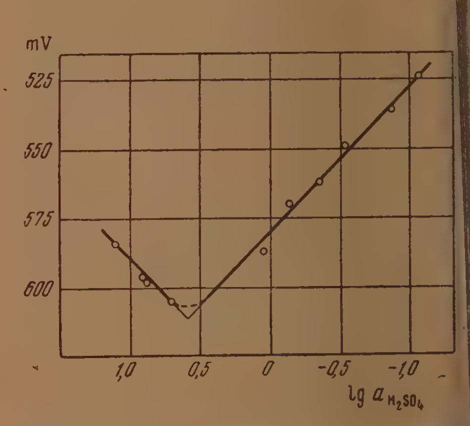


Рис. 5. Электродвижущая сила элемент со стеклянным электродом из стекла Юз в растворах серной кислоты

с pH = −0,5. Полученные данные показывают, что адсорбция катионо в сильно кислой области не имеет места. Адсорбция ионов натрия за не сколько часов погружения не выходила за пределы 10^{14} атом./см², чт составляет величину ~0,001 от адсорбции ионов брома при этих же усло виях. Адсорбция ионов кальция в HNO_3 не наблюдалась.

Таблица 2

Адсорбция ионов натрия на стекле Юза в растворах HCl

(при 4100 мл промывной воды)

c_{HCl}	t	I_0	N
6,00	0 ч. 30 мин.	7	$5{,}0 \cdot 10^{13}$
6,00	2 ч. 00 мин.	15	$1{,}1 \cdot 10^{14}$
6,00	9 ч. 05 мин.	32	$2{,}3 \cdot 10^{14}$
6,00	14 ч. 49 мин.	17	$1{,}2 \cdot 10^{14}$
3,00	1 ч. 30 мин.	9	$6{,}5 \cdot 10^{13}$
3,00	8 ч. 35 мин.	2	$1{,}4 \cdot 10^{13}$
0,60	1 ч. 30 мин.	4	$2{,}9 \cdot 10^{13}$
0,60	8 ч. 35 мин.	0	0
0,06	1 ч. 30 мин.	0	0
0,06	8 ч. 35 мин.	0	0

Сравнение величины ошибок стеклянного электрода в растворах кислот величиной адсорбции анионов показывает, что «кислые» ошибки теклянього электрода вызываются проникновением анионов из раствора в поерхностный слой стекла. Так, с возрастанием кислотности раствора озрастает и величина «кислых» ошибок и адсорбция.

В работе установлено, что адсорбция анионов в растворах HBr наупает при значительно более низких концентрациях, чем в растворах H_2SO_4. В соответствии с тим ошибки в растворах ерной кислоты наступают ри значительно более выоких концентрациях, чем растворах HBr.

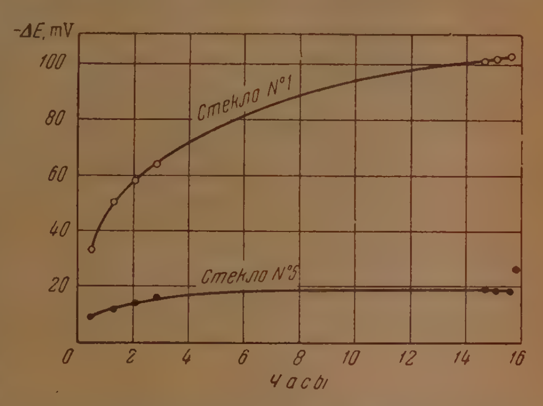


Рис. 6. Зависимость кислой ошибки стеклянного электрода от времени погружения в $5N$ HCl

Мы проводили калибровку стеклянного электрода, изготовленного из ого же образца стекла Юза, который шел на изотовление пластинок, в астворах серной и бромистоводородной кислот.

Калибровочная кривая ля серной кислоты проедена на рис. 5. Активность растворов H_2SO_4 ычислялась при помощи коэффициентов активностей [15]. Из рисунка следует, что калибровочная кривая распадается на «положительную» и «отрицательную» ветви с нормальным углом наклона ($\vartheta \approx 58$ mV). Минимум калибровочной кривой лежит при значении $\lg a_{H_2SO_4} = 0{,}60$. На отрицательной ветви кривой располагаются точки, отвечающие концентрациям H_2SO_4 в 26,0; 22,1; 21,6 и 18,5 г-экв./л. На положительной ветви находятся точки, отвечающие концентрациям от 9,90 до 1,08 г-экв./л.

Рис. 7. Изменение потенциала стеклянного электрода из стекла Юза во времени. 1 — $18{,}5N$ H_2SO_4, 2 — $21{,}1N$ H_2SO_4

Калибровочная кривая в растворах HBr, pH которых измерялся хингидронным электрод м, имеет такой же вид. Минимум калибровочной кривой (в координатах: $-E = f(\text{pH})$) наблюдается при pH $= -0{,}26$.

Приведенные электрохимические данные в сравнении с адсорбционными показывают, что граница между областью водородной функции стеклянного электрода и областью смешанной водородно-анионной функции совпадает с границей адсорбции анионов, а положение минимума калибровочной кривой соответствует области наиболее интенсивного возрастания адсорбции анионов.

Потенциал стеклянного электрода в сильно кислых растворах, как указывает ряд авторов [4,16], является неустойчивым и «ползет» во времени. Это особенно хорошо заметно на тех стеклянных электродах, которые дают значительные «кислые» ошибки. На рис. 6 представлен график, построенный нами по данным работы Синклера и Мартелла [16]. По оси ординат отложено значение «кислой» ошибки $\Delta E = (E - 351{,}8)$ mV, где 351,8 mV — значение э. д. с. цепи. стеклянный электрод — водородный

электрод в области средних значений pH. Стекло № 1 по составу (72% Si(6% CaO, 22% Na_2O) представляет собой типичное электродное стекл стекло № 5 (56,8 SiO_2, 2,6% CaO, 23,4% Na_2O, 17,2% Al_2O_3) — неэле тродное стекло. Из рис. 6 видно, что потенциал стеклянного электро, из типичного электродно стекла, дающего большу ошибку, не достигает равн весного значения даже 15 час. погружения.

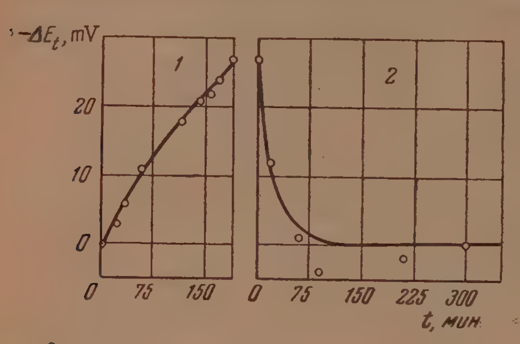


Рис. 8. Изменение потенциала стеклянного электрода из стекла Юза во времени; 1—5,4N HBr, 2 — буферный раствор с pH = 4,35

В соответствии с этим наших опытах (рис. 3) сте клянные электроды из стекл Юза, дающие бо́льшую кис лую ошибку, чем стеклянны электроды из стекла Дола адсорбировали бо́льшее чис ло анионов. Адсорбционно равновесие на стекле Юз полностью не устанавлива лось даже при 19 час. взаи модействия. В целом рис. и 6 совершенно подобны

В концентрированных растворах H_2SO_4 в наших опытах также наблюдалось изменение потенциала во времени. На рис. 7 представлена зависимость величины $\Delta E_t = E - E_0$, где E — э. д. с. элемента в данный момент времени, E_0—э. д. с. элемента в начальный момент времени. Как видно из рис. 7, величина «кислой» ошибки в H_2SO_4 (так же как и в HBr) возрастает со временем погружения и стремится к некоторому пределу. Этот предел тем выше, чем выше концентрация кислоты. Сопоставление зависимости потенциала от времени погружения (рис. 6,7) с зависимостью адсорбции анионов от времени погружения (табл. 1, рис. 3) показывает, что неустойчивость потенциала стеклянного электрода вызывается проникновением анионов в глубинные слои поверхностного слоя стеклянного электрода.

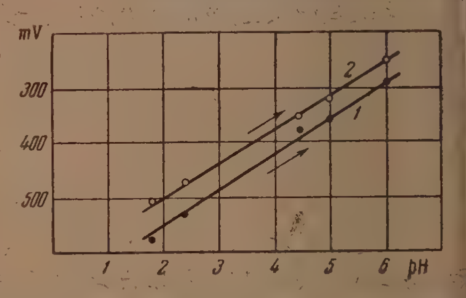


Рис. 9. Гистерезис потенциала стеклянного электрода. 1 — линейный участок калибровочной кривой, 2 — тот же участок после 15 час. обработки 5,4N HBr

Интересно отметить, что после продолжительного выдерживания в сильно кислых растворах стеклянный электрод приобретает нормальные значения потенциала в нейтральных растворах лишь через определенное время (кислотный гистерезис потенциала стеклянного электрода). На рис. 8 приведены экспериментальные данные, иллюстрирующие это положение.

Если проводить быструю калибровку стеклянного электрода, предварительно выдержанного в концентрированном растворе кислоты, можно получить линейный участок калибровочной кривой, который, однако, будет смещен по оси потенцалов на величину ΔE_t, зависящую от времени пребывания электрода в концентрированной кислоте. После продолжительного пребывания в растворах со средним значением pH калибровочные кривые совпадают. На рис. 9 показано смещение линейных участков калибровочных кривых после 15-часовой обработки стеклянного электрода раствором 5,4 N HBr.

Приведенные факты указывают на то, что потенциал стеклянного лектрода определяется адсорбцией ионов на поверхности раздела стекло—аствор и быстро изменяется при изменении pH раствора. Проникшие же глубинные слои поверхностной пленки стеклянного электрода ионы зменяют только потенциал асимметрии стеклянного электрода, обусловэнный различным состоянием внутреннего и наружного набухшего слоя теклянной мембраны*.

Взаимодействие анионов с поверхностью стекла носит, повидимому, ложный характер. Можно предположить, что в сильно кислой области роисходит обмен анионов из раствора на ионы OH^- в стекле. Такое предоложение обсуждалось в нашей работе [17]. В частности, было показано, то на основе рассмотрения равновесного распределения анионов между теклянной фазой и раствором может быть выведено уравнение:

$$E = E_0^* - \frac{RT}{F} \ln (a_{OH^-} + K_A a_{A^-}), \quad (4)$$

де E_0^* — нулевой потенциал стеклянного электрода; a_{OH^-} — активность идроксильных ионов в растворе

$$K_A = \frac{a'_{A^-} \, a_{OH^-}}{a'_{OH^-} \, a_{A^-}}$$

— константа ионного обмена анионов в кислой области; a'_{A^-} и a'_{OH^-} — ктивности анионов в стекле, a_{A^-} и a_{OH^-} — активности анионов в растворе.

Выражение (4) является уравнением калибровочной кривой (рис. 1) правильно описывает поведение стеклянного электрода в нейтральных кислых растворах. В сильно кислой области *1* (рис. 1) $a_{OH^-} \ll K_A a_{A^-}$ стеклянный электрод приобретает полную анионную функцию:

$$E = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{A^-}, \quad (5)$$

где

$$E'_0 = E_0^* - \frac{RT}{F} \ln K_A.$$

В отсутствие солей, например, в растворах HCl, где $a_{Cl^-} \approx a_{H^+}$, уравнение (5) примет вид:

$$E = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E'_0 + \vartheta \, pH, \quad (6)$$

где $\vartheta = \frac{RT}{F} 2{,}3$.

В слабокислых и нейтральных растворах (область *3* на рис. 1) $a_{OH^-} \gg K_A a_{A^-}$ и стеклянный электрод приобретает функцию водородного электрода:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_0 - \vartheta \, pH, \quad (7)$$

где $E_0 = E_0^* - \frac{RT}{F} \ln K_w$; K_w — ионное произведение воды.

Сравнение уравнений (4), (6) и (7) показывает, что в переходной области *2* (рис. 1) калибровочная кривая должна проходить через мини-

* Весьма небольшие различия в составе электродного стекла (например, стекла Оза и Мак-Иннеса и Дола) приводят к резко различным величинам «кислых» ошибок и, соответственно, адсорбции анионов. Кроме того, отдельные опыты, проведенные на образцах одинакового состава, но разного возраста, указывают на изменение и величины «кислых» ошибок, и адсорбции анионов на стекле при его старении.

мум в координатах: $-E = f(\text{pH})$, что находится в полном соответстви с экспериментом.

Очевидно, что положение минимума будет наблюдатся при

$$a_{A^-} K_A = a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}. \quad (8)$$

Вводя в (8) $a_{A^-} \approx a_{H^+}$, получим

$$K_A = \frac{K_w}{a^2_{H^+}} \quad \text{или} \quad pK_A = pK_w - 2\,(\text{pH})_{\text{мин}}. \quad (9)$$

Уравнение (9) позволяет вычислять константы обмена анионов в кисло области из электрохимических данных. Так, например, калибровочна кривая из стекла Юза в водных растворах HBr проходит через мини мум при pH = — 0,26 (см. выше). Отсюда по формуле (9) константа об мена $K_A = 3{,}0 \cdot 10^{-15}$. Заменяя в выражении константы обмена анионс K_A активности ионов в стеклянной фазе их концентрациями N, выра женными числом соответствующих ионов в единице объема стеклянно фазы, получим

$$K_A = \frac{N_{A^-}\, a_{OH^-}}{N_{OH^-}\, a_{A^-}}. \quad (10)$$

Теория стеклянного электрода [9,10] предполагает постоянство числ мест для обменивающихся ионов в стеклянной фазе. Для нашего случа можно записать: $N_{A^-} + N_{OH^-} = N_0 = \text{const}$. Подставляя в (10) $N_{OH^-} = N_0 - N_{A^-}$ и решая полученное уравнение относительно N_{A^-}/N_0, най дем

$$\frac{N_{A^-}}{N_0} = \frac{1}{1 + \dfrac{K_w}{a_{H^+} K_A a_{A^-}}}. \quad (11)$$

Для растворов HBr уравнение (11) запишется так:

$$\frac{N_{Br^-}}{N_0} = \frac{1}{1 + \dfrac{3{,}31}{a_{H^+}\, a_{Br^-}}}. \quad (12)$$

Результаты расчетов величин N_{Br^-}/N_0 для двух исследованных серий растворов HBr представлены на рис. 2. Рассмотрение рис. 2 показывает, что экспериментально установленный характер зависимости адсорбции от pH совпадает с рассчитанным теоретически. Таким образом, полученные независимо электрохимические и адсорбционные данные подтверждают друг друга.

Следует отметить, что хотя предположение об обмене ионов OH^- из стекла на анионы из раствора в кислой области и позволяет вывести уравнение, правильно описывающее зависимость потенциала от состава раствора, и рассчитать зависимость адсорбции анионов от состава раствора, вопрос о действительном механизме взаимодействия анионов со стеклом требует дальнейшего изучения, которое является предметом наших исследований.

В заключение авторы выражают благодарность М. С. Веретке и Е. И. Гончаровой за помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Методом радиоактивных индикаторов исследована адсорбция анионов и катионов на электродном стекле в кислой области.

2. Установлено, что в сильнокислых растворах наблюдается адсорбция анионов, резко возрастающая с ростом концентрации кислоты. Гра-

ица поглощения стеклом анионов при прочих равных условиях зависит природы кислоты и от сорта стекла.

3. Адсорбция катионов в кислой области практически не наблюдалась.

4. Наблюдаемые в определенных условиях сорбционные эффекты сопоставлены со значениями потенциала стеклянного электрода в этих же условиях. Такое сопоставление показало, что ошибки стеклянного электрода в растворах кислот вызываются проникновением анионов из раствора поверхностный слой стеклянного электрода.

5. Установлено, что гистерезис потенциала стеклянного электрода кислой области обусловлен проникновением анионов в глубинный слой верхностной пленки стеклянного электрода.

6. Выведено уравнение, правильно описывающее поведение стеклянного электрода в кислой области.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 18. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

McInnes a. D. Belcher, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 3315, 1931.
В. А. Пчелин, Измерение активности водородных ионов стеклянным электродом, Гизлегпром, М.—Л., 1941.
M. Dole, The Glass Electrode, N. Y., J. Wiley, 1947.
Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, Журн. общ. химии, 19, 1403, 1949.
Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, Журн. общ. химии, 20, 2127, 1950.
Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, Сборник статей по общей химии, Изд-во АН СССР, т. 1, стр. 173, 1953.
Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, ДАН, 71, 311, 1950.
Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, Труды Н. и. ин-та химии ХГУ, 10, 85, 1953.
Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 27, 724, 1953.
M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 3095, 1932.
Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова, Журн. общ. химии, 8, 1873, 1938.
Н. А. Измайлов и Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Журн. общ. химии, 15, 283, 1945.
Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 4, 149, 1952.
Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, М., 1952.
E. E. Sinclair a. A. E. Martell, Journ. Chem. Phys., 18, 224, 1950.
Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев, ДАН, 95, 579, 1954.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НЕКОТОРЫХ ГИДРООКИСЕЙ НА ПРОЦЕСС ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРООКИСИ АЛЮМИНИЯ

В. А. Комаров и Е. А. Черникова

В литературе имеется ряд исследований о влиянии добавок на скорост разложения различных веществ. Так, установлено, что примешанные перманганату калия окислы повышают скорость его разложения [1 скорость разложения карбонатов магния, кадмия, серебра и др. зависи от чистоты карбонатов в том смысле, что с накоплением продуктов разложе ния изменяется скорость распада карбонатов [2—4].

В. Сребров [5] исследовал скорость разложения карбонатов марганца никеля, кобальта, цинка, кадмия и свинца — чистых и с примесью раз личных окислов. Скорость разложения карбонатов определялась волюмо метрически по количеству выделившейся углекислоты. Введение при меси производилось путем прибавления ее к навеске карбоната и после дующего перемешивания. Опыты указанного автора установили пониже ние температуры диссоциации исследованных карбонатов, определяемої по кривым нагревания, в результате примешивания различных порошко образных окислов металлов. Кроме того, было замечено, что повышени скорости разложения карбоната при определенной температуре растет непропорционально возрастанию количества примеси и что максимальная скорость разложения при различных примесях имеет место не при одина ковом количестве примеси. Было показано также, что ускоряющее дей ствие примесей сказывается до определенного предела, выше которого возрастание количества примеси уже не влияет на скорость реакций.

Причиной обнаруженных явлений автор считает поверхностные явления, происходящие в местах соприкосновения карбоната с примесью Как показали результаты исследований, в случае систем

$$XY_{\text{тв}} = X_{\text{тв}} + Y_{\text{тв}},$$

протекание реакции часто осложняется образованием твердых растворов распадающегося вещества и твердого продукта реакции. Так, согласно исследованиям А. А. Байкова [6], диссоциация карбоната кальция начинается с образования твердого раствора окиси кальция в карбонате и заканчивается разложением твердого раствора карбоната кальция и окиси.

Результаты исследования карбонатов приложимы, повидимому, к гидроокисям. Однако экспериментальных данных о влиянии примесей на процесс диссоциации гидроокисей, насколько нам известно, не имеется.

Предпринятая нами работа имела целью восполнить в некоторой мере имеющийся в этом отношении пробел. В настоящей работе два препарата чистой гидроокиси алюминия и четыре препарата гидроокиси алюминия, содержащей примесь 1% других гидроокисей (магния, хрома, тория и циркония), охарактеризованы в следующих отношениях: 1) по величине удельной поверхности как исходных гидроокисей, так и окислов, а также по насыпному весу; 2) по рентгенографическому исследованию порошков гидроокисей и соответствующих окислов, устанавливающему их структуру; 3) по исследованию дегидратации гидроокисей методом непрерывного взвешивания в печи, температура которой со временем возрастает по прямой; 4) по кривым нагревания гидроокисей, полученным термографическим методом на соответствующей установке.

Исходные препараты гидроокисей приготовлялись методом осаждения растворов алюмокалиевых квасцов, с добавками растворимых солей тветствующих металлов, раствором едкого кали, при условии возмож-о постоянства температуры, скорости перемешивания и приливания твора осадителя. Точное соблюдение условий осаждения и небольшие ичества примесных гидроокисей не давали все же полной гарантии илу различия в pH осаждения гидроокисей [7], вхождения примесных роокисей в решетку гидроокиси алюминия. Промытые осадки формо-ись и высушивались.

В табл. 1 приводится характеристика препаратов гидроокиси и соот-ствующих окислов.

Удельная поверхность определялась по изотерме низкотемпературной орбции паров азота [8], полученной на адсорбционной установке, отавшей по принципу измерения изменения давления при постоянном еме, при температуре адсорбционных опытов —185°. Вычисление удель- поверхности производилось по уравнению БЭТ путем графического троения зависимости

$$\frac{P/P_s}{V_a(1-P/P_s)} \text{ от } p/p_s.$$

Насыпной вес препаратов определялся путем взвешивания 20 мл роокиси или окисла, помещенных в мерный цилиндрик. Ввиду несо-шенства определений последние повторялись 3—5 раз и брались дние значения.

В табл. 1 приводится потеря в весе при прокаливании гидроокисей 650°.

Таблица 1

Препарат	$\frac{Al(OH)_3}{1}$	$\frac{Al(OH)_3}{2}$	$Al(OH)_3 + Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3 + Cr(OH)_3$	$Al(OH)_3 + Th(OH)_4$	$Al(OH)_3 + Zr(OH)_4$
поверхность, м²/г	236		108	86	90	50
ыпной вес, г/мл	—	0,735	0,24	0,45	0,38	0,735
ери веса при прока-ив. гидроокисей, %	—	28,45	35,5	35,900	39,15	37,1

Препарат	$\frac{Al_2O_3}{1}$	$\frac{Al_2O_3}{2}$	$Al_2O_3 + MgO$	$Al_2O_3 + Cr_2O_3$	$Al_2O_3 + ThO_2$	$Al_2O_3 + ZrO_2$
поверхность, м²/г	245	173	61	83	71	111
ыпной вес, г/мл	—	0,905	0,50	0,43	0,44	0,645

Из сопоставления приведенных в табл. 1 данных можно сделать вывод, о удельная поверхность при дегидратации гидроокисей может как еньшаться, так и увеличиваться, а также оставаться практически неиз-нной. Удельная поверхность гидроокисей, содержащих примеси, во ех случаях меньше, в большей или меньшей степени, удельной поверх-сти чистой гидроокиси; аналогичное явление имеет место и для окислов. асыпной вес, напротив, почти во всех случаях повышается в результате гидратации.

Данные, дающие потерю в весе гидроокисей при прокаливании до 650°, зависящую от выделения воды при дегидратации, показывают, что во всех гидроокисях, содержащих примеси, количество выделившейся воды достаточно для того, чтобы удовлетворить формуле $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Рентгенографическая характеристика гидроокисей и окислов приводится отдельно в табл.2. Рентгенограммы порошков гидроокисей и окислов были получены с применением медной трубки с никелевым фильтром при силе тока 12 mA, напряжении 35 kV и продолжительности съемки 2,5—3 часа.

Таблица 2

Препарат	$\frac{Al(OH)_3}{1}$	$\frac{Al(OH)_3}{2}$	$Al(OH)_3 + Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3 + Cr(OH)_3$	$Al(OH)_3 + Th(OH)_4$	$Al(OH)_3 + Zr(OH)$
Рентгенографич. характеристика	Кристаллический α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$			Аморфный		Кристаллический
Препарат	$\frac{Al_2O_3}{2}$	$\frac{Al_2O_3}{2}$	$Al_2O_3 + MgO$	$Al_2O_3 + Cr_2O_3$	$Al_2O_3 + ThO_2$	$Al_2O_3 + ZrO_2$
Рентгенографич. характеристика	γ-Al_2O_3		γ-Al_2O_3	Аморфный		

Как оказалось, часть препаратов, содержащих примеси, дали рентгенограммы без линий, т. е. соответствующие аморфному веществу; остальная часть препаратов гидроокиси и окислов, содержащих примеси и чистых — рентгенограммы, свойственные кристаллическому состоянию. Путем сравнения рентгенограмм исследуемых препаратов с эталонными был установлен состав исследуемых препаратов: чистые гидроокиси и часть гидроокисей, содержащих примеси, представляли собой осажденный бомит α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$, дававший при прокаливании кристаллическую γ-Al_2O_3 различной степени дисперсности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРООКИСЕЙ

Исследование дегидратации гидроокисей методом непрерывного взвешивания производилось на установке, применяющейся для изучения образования окалин на металлах и сплавах и описанной в литературе [9]. Установка состояла из вертикально расположенной печи с электрообогревом и аналитических весов, одна из чашек которых находилась непосредственно над отверстием печи. На длинной проволоке из нихрома к этой чашке весов подвешивался образец, помещенный в узкий фарфоровый тигелек таким образом, чтобы образец находился в середине температурного плато печи.

После помещения в печь взятой на аналитических весах навески гидроокиси (около 0,3 г), температура в печи равномерно повышалась до 600° (скорость подъема 25° каждые 10 мин.). Взвешивание образца в печи производилось каждые 20 мин.

Кривые обезвоживания гидроокисей, полученные описанным методом, представлены на рис. 1—4, причем на оси ординат отложены количества выделившейся воды в граммах на 1 г гидроокиси, на оси абсцисс — соответствующие температуры.

Полученные в результате проведенных опытов кривые дегидратации оказались весьма различными для чистой гидроокиси алюминия и препа-

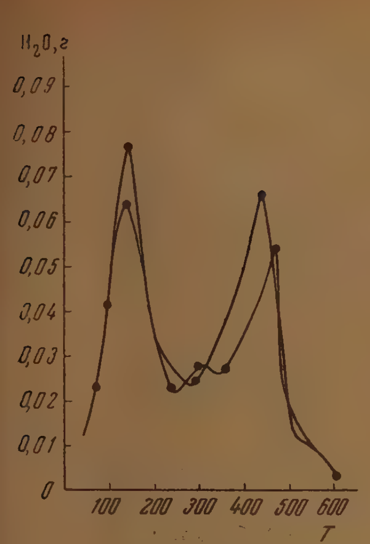


Рис. 1. Кривые дегидратации гидроокиси алюминия

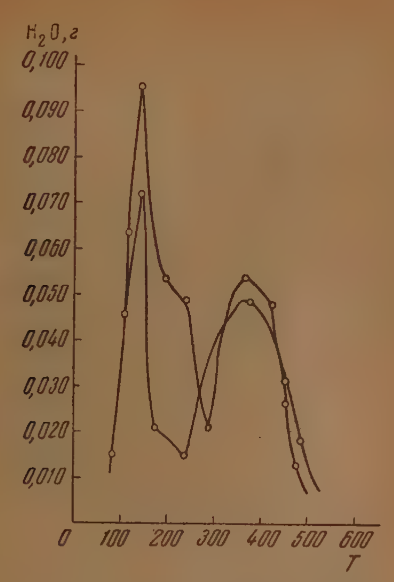


Рис. 2. Кривые дегидратации гидроокиси алюминия с примесью гидроокиси магния

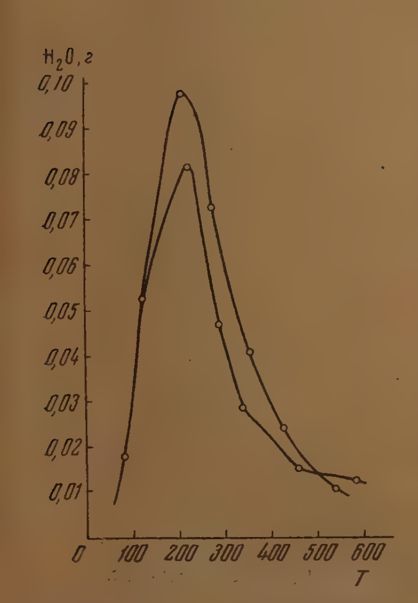


Рис. 3. Кривые дегидратации гидроокиси алюминия с примесью гидроокиси хрома

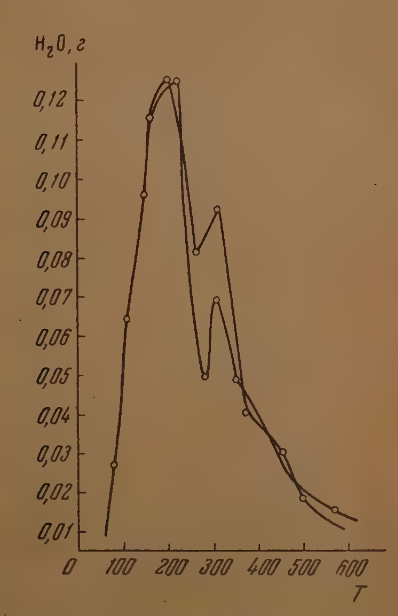


Рис. 4. Кривые дегидратации гидроокиси алюминия с примесью гидроокиси хрома

ратов, содержащих примеси. Чистая гидроокись алюминия имеет два максимума, при температурах 155 и 455°, соответствующие наибольшим скоростям выделения воды (рис. 1). Противоположный характер носит кривая дегидратации гидроокиси алюминия с примесью гидроокиси хрома — в этом случае имеется лишь один эндотермический максимум при 230° (рис. 3).

Кривые дегидратации других исследованных нами препаратов гидроокиси носят промежуточный характер между этими двумя крайними случаями, второй максимум выражен слабее, чем у чистой гидроокиси, и иногда почти исчезает, температурный же интервал между максимумами сокращается (рис. 2 и 4). Полученные методом непрерывного взвешивания результаты сопоставлены также в табл. 3.

Таблица 3

Препарат	Число максимумов	Температура максимумов °C			Интервал температур между максимумами °C
		1	2	3	
$Al(OH)_3$	2	155	455	—	300
$Al(OH)_3 + Mg(OH)_2$	2	150	365	—	215
$Al(OH)_3 + Cr(OH)_3$	1	220	—	—	—
$Al(OH)_3 + Th(OH)_4$	2	215	360	—	145
$Al(OH)_3 + Zr(OH)_4$	3	150	200	300	150

Следует указать, что для образцов гидроокиси алюминия с примесью гидроокиси циркония можно констатировать, повидимому, наличие трех неясно выраженных максимумов в интервале 150—300°.

Кроме того, процесс дегидратации гидроокисей был изучен термографическим методом на установке с автоматической записью на фотобумагу показаний простой (температура образца) и дифференциальной (разность температур исследуемого образца и эталона) термопар. Эталоном во всех случаях служила сильно прокаленная окись алюминия. Установка обеспечивала автоматический подъем температуры печи по прямой до 600° в течение 2 час.

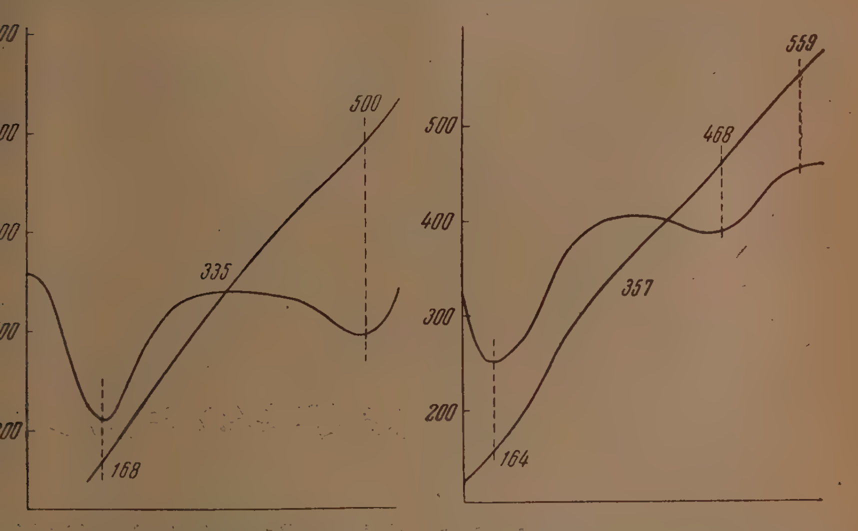
Данные, представленные на рис. 5—9 и сопоставленные в табл. 4, получены по нашей просьбе М. Ф. Колечковой.

Таблица 4

Препарат	Число максимумов	Температуры максимумов, °C		Температуры окончания выделения воды, °C	Интервал между максимумами, °C
		1	2		
$Al(OH)_3$	2	167	499	578	332
$Al(OH)_3 + Mg(OH)_2$	2	164	468	559	304
$Al(OH)_3 + Cr(OH)_3$	1	234	—	523	—
$Al(OH)_3 + Th(OH)_4$	1	225	—	520	—
$Al(OH)_3 + Zr(OH)_4$	1	185	—	572	—

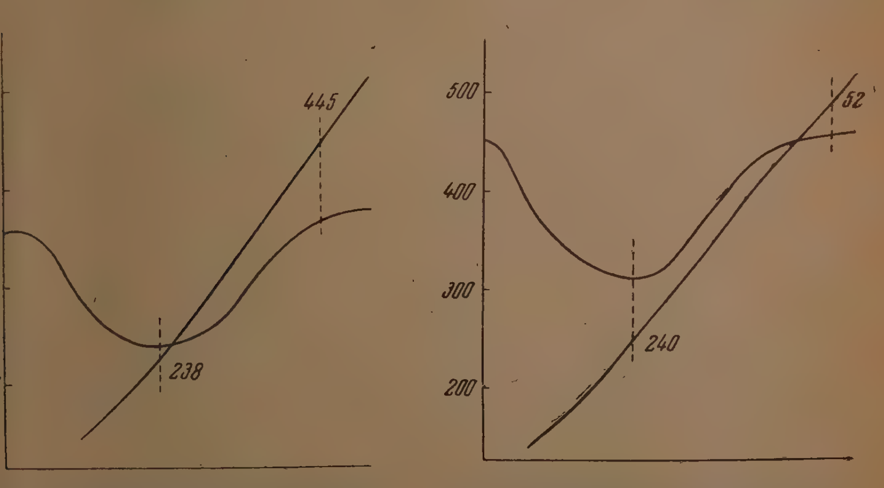
Полученные термографическим методом результаты в общем подтверждают результаты исследования дегидратации методом непрерывного взвешивания. Однако по два эндотермических максимума наблюдалось

лько для чистой гидроокиси алюминия и гидроокиси алюминия с при-
сью гидроокиси магния; для препаратов гидроокиси алюминия с дру-
ми примесями можно было определить лишь по одному максимуму,
жащему в промежуточной области температур.



с. 5. Термограмма дегидратации гидроокиси алюминия

Рис. 6. Термограмма дегидратации гидроокиси алюминия с примесью гидроокиси магния



ис. 7. Термограмма дегидратации гидроокиси алюминия с примесью гидроокиси хрома

Рис. 8. Термограмма дегидратации гидроокиси алюминия с примесью гидроокиси тория

Имеющиеся расхождения в числе эндотермических максимумов при
рименении двух независимых методов исследования объясняются или
еньшей чувствительностью метода термического анализа, или же неточ-
остью теплового режима печи в методе непрерывного взвешивания, что
редставляется все же маловероятным ввиду неплохой воспроизводимости

максимумов при повторении опытов. Имеющиеся расхождения в температурах максимумов и температурных интервалах между ними объясняются неточностью замера температур, связанной преимущественно с тепловой инерцией измеряющих температуру термопар, а также, возможно сказывается то обстоятельство, что в методе непрерывного взвешивания измеряется температура печи в районе образца, а в термографическом методе — непосредственно температура образца.

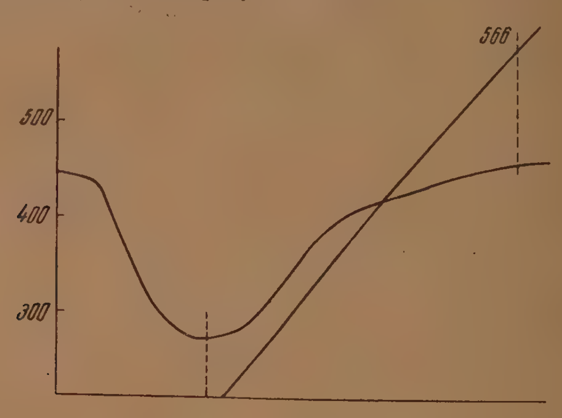


Рис. 9. Термограмма дегидратации гидроокиси алюминия с примесью гидроокиси циркония

Несмотря на упомянутые выше расхождения в отдельных результатах, оба метода позволяют обнаружить сильное влияние небольших количеств примесей (1%) других гидроокисей на ход процесса дегидратации гидроокиси алюминия.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования методами непрерывного взвешивания в печи и термографическим методом процесса дегидратации гидроокиси алюминия, чистой и содержащей примеси других гидроокисей, установлено сильное влияние примеси других гидроокисей на ход дегидратации гидроокиси алюминия.

2. Упомянутое выше влияние заключается в умен шении числа эндотермических максимумов, соответствующих наибольшей скорости выделения воды, и в уменьшении температурного интервала между максимумами.

3. Показано, что удельная поверхность препаратов гидроокиси алюминия, содержащих примеси, и полученных из них окислов во всех случаях меньше удельной поверхности чистых препаратов.

Ленинградский университет им. А. А. Жданова
Химический институт

Поступила
19.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 6, 10, 1949.
2. L. Andrussoff, Zs. phys. Chem., 115, 273, 1925.
3. M. Zentnerschwer, Zs. phys. Chem., 111, 79, 1924, 114, 237, 1924; 115, 20, 1925; 119, 405, 1926; 123, 111, 127, 1926.
4. G. F. Hüttig, Handbuch d. Katalyse, 6, 319, 1943.
5. В. Сребров, Kolloid. Zs., 71, 293, 1935.
6. А. А. Байков, Н. Тумарев, Изв. АН СССР, ОТН, 4, 565, 1937.
7. Х. Бриттон, Водородные ионы, Химтеоретиздат, 1936, стр. 314.
8. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИИЛ., М., т. 1, 213, 1948.
9. В. В. Ипатьев, В. И. Тихомиров, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим., вып. 14, 8, 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ СМЕСЕЙ ЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА УГЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

А. Н. Харин и Е. М. Лотменцева

Исследование динамики адсорбции смесей растворенных веществ на эрненых сорбентах является важным вопросом для рекуперационной эхники. Сравнение результатов эксперимента с требованиями теорий ает возможность решить вопрос о степени пригодности теоретических асчетов для предсказания поведения компонентов смесей при разных пааметрах динамического процесса.

Впервые динамика сорбции смесей паров на зерненом угле была изчена М. М. Дубининым с сотрудниками [1,2]. На основе этих работ и развитие работ Н. А. Шилова [3] О. М. Тодесом [4] было дано теоретиеское описание установившегося режима динамики сорбции смеси вецеств. В последнее время эта теория была развита с учетом кинетических акторов [5—8].

Целью настоящей работы было изучение динамики адсорбции смесей ксусной и масляной кислот из водных растворов на зерненом угле, на отором изучалась в наших прежних работах адсорбция каждой з этих кислот [9—11]. Уголь для нашего исследования подготавивался, как описано в этих работах, и имел следующую характеристику:

Характеристика березового угля № 11 (фракция со средним диаметром 0,25 см)

Гравиметрический удельный вес	$\Delta = 0{,}21$ г/см.	Зольность	— 0,5%
Кажущийся » »	$\delta = 0{,}37$ »	Влажность	— 0,7%
Истинный » »	$d = 1{,}97$ »	Кислотность спиртовой вытяжки	— 0,01 мг-экв./г
Пористость	81,3%		

Фракция зерен угля со средним диаметром 0,15 см готовилась из фракии со средним диаметром 0,25 см.

Выбор веществ для исследования определялся следующими соображеиями. Уксусная и масляная кислоты не взаимодействуют друг с другом индивидуально адсорбируются из водных растворов на березовом угле удовлетворительном соответствии с изотермами лэнгмюровского типа известной области концентраций [см. 9, 10,11]. Кроме того в этих же аботах были установлены и кинетические коэффициенты адсорбции для тих кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Статика адсорбции каждой из кислот на угле № 11 изучалась так же, ак это описано в предыдущей работе [11]. Средние из двух определений риведены в табл. 1 и 2.

Вычисленные количества адсорбированных кислот (цифры последнего толбца) удовлетворительно отражают опытные определения адсорбции.

Таблица 1

Изотерма адсорбции уксусной кислоты (t=18 — 22 °C)

Исходная концентрация c_1^0, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{л}}$	Объем раствора V, л	Навеска угля m, г	Равновесная концентрация c_1, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{л}}$	Адсорбция $a_1=\frac{(c_1^0-c_1)V}{m}$, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	Адсорбция по экстракции a_1, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	Рассчитано по уравнению* $a_1=\frac{z_1c_1}{c_1+y_1}$ $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$
60	0,025	0,4	45,95	0,88	0,85	0,85
30	0,020	0,2	23,30	0,67	0,62	0,69
15	0,020	0,2	10,66	0,43	0,47	0,48
7,5	0,020	0,2	4,42	0,31	0,32	0,26

* Константы $z_1 = 1{,}12$ мг-экв./г и $y_1 = 14{,}35$ мг-экв./л найдены методом наименьших квадратов по опытным результатам.

Таблица 2

Изотерма адсорбции масляной кислоты (t=18 — 22°C)

Исходная концентрация c_2^0, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{л}}$	Объем раствора V, л	Навеска угля m, г	Равновесная концентрация c_2, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{л}}$	Адсорбция $a_2=\frac{(c_2^0-c_2)V}{m}$, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	Адсорбция по экстракции a_2, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	Рассчитано по уравнению* $a_2=\frac{z_2c_2}{c_2+y_2}$, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$
60	0,025	0,4	31,08	1,81	1,71	1,74
30	0,020	0,2	15,05	1,50	1,45	1,54
15	0,020	0,2	4,88	1,01	0,98	1,04
7,5	0,020	0,2	1,51	0,60	0,66	0,51

* $z_2 = 1{,}99$ мг-экв./г и $y_2 = 4{,}37$ мг-экв./л.

Если уравнениям изотерм придать ту форму, какой пользуются О. М. Тодес и Я. М. Биксон [5—8], и выражать a и A_∞ в мг-экв./см³, b— в см³/мг-экв. и c — в мг-экв./см³, то изотермы адсорбции запишутся следующим образом:

$$a_1 = A_{1\infty}\frac{b_1c_1}{1+b_1c_1} = 0{,}235\frac{70\,c_1}{1+70\,c_1} \quad \text{для уксусной кислоты,} \qquad (1)$$

$$a_2 = A_{2\infty}\frac{b_2c_2}{1+b_2c_2} = 0{,}42\,\frac{227\,c_2}{1+227\,c_2} \quad \text{для масляной кислоты.} \qquad (2)$$

Динамические опыты проводились в стеклянных трубках с площадью поперечного сечения 1 см². Трубки составлялись из секций длиной 10 см. В каждую секцию загружались послойно определенные навески угля, предварительно прокипяченные в дестиллированной воде. Навески угля в 0,21 г предназначались или для определения суммарного количества адсорбированных кислот в данном месте слоя, или для определения уксусной кислоты методом меченых атомов. Навески разделялись медными сетками. Вся составленная по определенному плану колонка перед началом опыта заполнялась дестиллированной водой. Раствор подавался снизу. Опыты продолжались до появления на выходе концентрации кислоты, равной 0,002 N. Сейчас же по окончании опыта, начиная сверху колонки, из каждой секции в 10 см длиной жидкость сливалась в сухой стаканчик с притертой пробкой. Для этой цели в толстых резиновых

...ольцах, соединявших каждые две соседние секции, делались отверстия, приходив- ...иеся в месте стыка секций. В эти отверстия вводились маленькие трубочки с крани- ...ми, через которые и производился слив жидкости. В каждой слитой порции межзе- ...рной жидкости определялась суммарная концентрация кислот (титрованием щелочью ... микробюретки) и концентрация уксусной кислоты (методом меченых атомов, о чем ...ниже). По этим результатам строились концентрационные кривые распределения ...и c_1 (рис. 1, 3, 5, 7), а также кривые c_2 — по разности ординат точек кривых c и c_1.

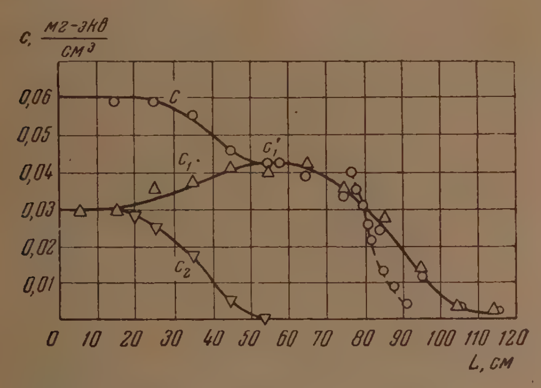


Рис. 1. Концентрационные кривые распределения. Опыт 1-й. $c_1^0 : c_2^0 = 0{,}03 : 0{,}03 = 1 : 1$; $\alpha = 1$ см/мин.; $d = 0{,}25$ см

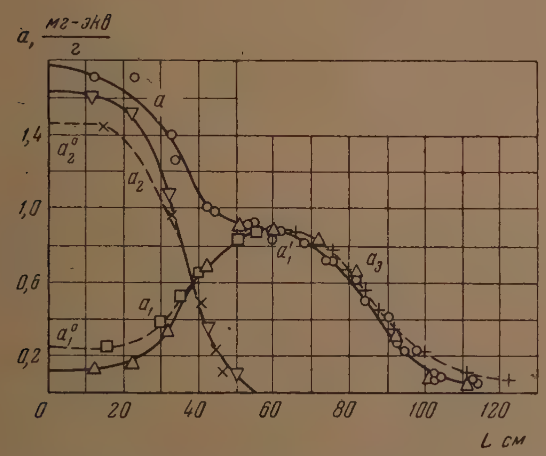


Рис. 2. Адсорбционные кривые распределения. Опыт 1-й. $c_1^0 : c_2^0 = 0{,}3 : 0{,}003 = 1 : 1$; $\alpha = 1$ см/мин: $d = 0{,}25$ см

...тем трубка расчленялась на секции, и каждая порция угля, предназначавшаяся ...я определения суммарного количества адсорбированных кислот, извлекалась и ана- ...зировалась, как описано в работе И. Е. Ампилогова и А. Н. Харина [11]. Из общего ...личества содержащихся в мокром угле кислот вычиталось их содержание в жидкости, ...мачивающей уголь (средний объем V этой жидкости равнялся 0,54 см³ на 1 см³ угля, ...е. на навеску в 0,21 г). Это количество равнялось Vc, где c — концентрация кислот ...анном месте слоя угля. Она бралась по кривым c (рис. 1, 3, 5, 7). Найденная таким ...разом суммарная адсорбция $a = a_1 + a_2$ откладывалась по оси ординат на ...с. 2, 4, 6, 8, что давало адсорбционную кривую распределения суммы веществ вдоль ...оя.

Порции угля, предназначенные для определения адсорбированно уксусной кислоты, сейчас же извлекались, и уксусная кислота опреде лялась разработанным нами методом меченых атомов. Для этого в пода вавшийся в колонку раствор всегда вводилось определенное относитель ное количество меченых молекул $C^{14}H_3COOH$.

Определения адсорбированной уксусной кислоты по счету β-импульсов излучаемых атомами углерода C^{14}, дали нам возможность получить ад сорбционные кривые распределения уксусной кислоты a_1, приведенны на рис. 2, 4, 6, 8. По разности ординат кривых a и a_1 на этих рисунка строились адсорбционные кривые распределения масляной кислоты a_2

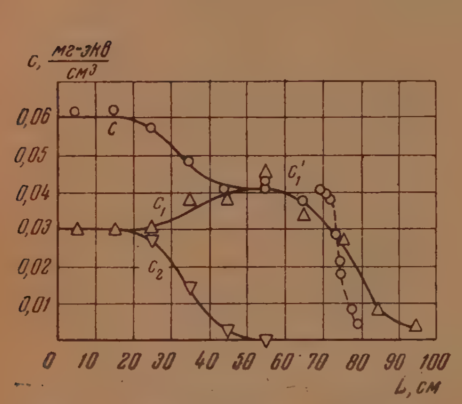


Рис. 3. Концентрационные кривые распределения. Опыт 5-й. $c_1^0 : c_2^0 = 0{,}03 : 0{,}03 = 1 : 1$; $\alpha = 1$ см/мин.; $d = 0{,}15$ см

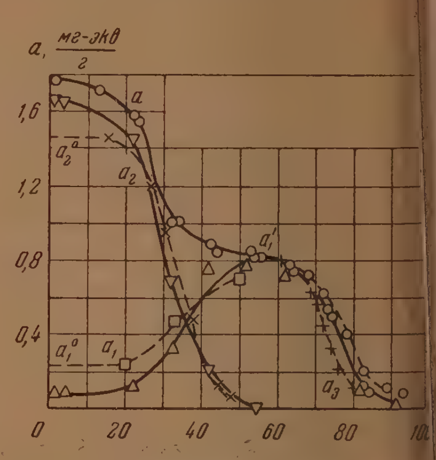


Рис. 4. Адсорбционные кривые распределения Опыт 5-й. $c_1^0 : c_2^0 = 0{,}03 : 0{,}03 = 1 : 1$; $\alpha = 1$ см/мин.; $d = 0{,}15$ см

Опишем наш метод определения уксусной кислоты в окончательной форме, в какой мы пользовались им в работе. Навеска мокрого угля в 0,21 г, извлеченная из определенного места угольной колонки со средним содержанием раствора в ней 0,54 см³ и с адсорбированной уксусной кислотой, нейтрализовалась всегда одним и тем же количеством NaOH (0,8 см³ 1 N раствора) в целях перевести кислоту в нелетучую соль и в целях создания условий самопоглощения β-излучения, близких к одинаковым во всех случаях.

Затем уголь высушивался в течение нескольких часов при 60°С и растирался. После тщательного перемешивания в той же посуде он в виде порошка переносился в цилиндрическое углубление с диаметром 1,6 см в плексигласовой пластинке. Уголь сдавливался, и поверхность его сглаживалась специально сделанным для этого поршеньком. В дальнейшем пластинки с образцами угля хранились в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Необходимо строго (!) соблюдать указанную последовательность операций при подготовке образцов и условия хранения.

Слой угля получался толщиной ~2 мм, что значительно превышало толщину так называемого «бесконечно толстого» слоя, т. е. такого, при дальнейшем увеличении толщины которого число β-импульсов, регистрируемых счетчиком, не изменяется. Таким образом мы были избавлены при измерениях радиоактивности от необходимости создания слоев угля точно определенной толщины.

Подготовленный таким образом препарат помещался на определенном расстоянии под оконце торцевого счетчика типа ТМ-20, пригодного для счета «мягких» β-импульсов, излучаемых атомами C^{14}, которыми «метилась» уксусная кислота. Счет импульсов производился при помощи установки Б.

При определенном относительном содержании радиоактивной уксусной кислоты и при определенных стандартных условиях счета импульсов можно было по числу импульсов, регистрируемых счетчиком, судить о количестве адсорбированной уксусной кислоты в данной навеске угля. Для получения зависимости числа импульсов N от количества адсорбированной уксусной кислоты a_1 ($N = f(a_1)$) в навески угля № 11 (0,21 г) вносились определенные (разные) количества уксусной кислоты с такой же

Характеристика условий динамических опытов

№ опытов	Концентрации на входе $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{см}^3}$		Отношение $c_1^0 : c_2^0$	Скорость тока раствора, $\frac{\text{см}}{\text{мин.}}$	Средн. диаметр зерен угля d, см	Длина слоя угля L, см	Время работы слоя угля t, мин.	Объем. пропущ. раствора V, см³	Рис. 1—8	
	c_1^0	c_2^0							концентрационные кривые	адсорбционные кривые
1	0,030	0,030	1 : 1	1	0,25	120	452	443	1	2
1′	0,030	0,030	1 : 1	1	0,25	100	277	270	—	—
2	0,030	0,030	1 : 1	3	0,25	140	150	460	—	—
3	0,015	0,045	1 : 3	3	0,25	140	175	530	—	—
4	0,045	0,015	3 : 1	3	0,25	140	130	400	—	—
5	0,030	0,030	1 : 1	1	0,15	100	388	387	3	4
5′	0,030	0,030	1 : 1	1	0,15	80	340	342	—	—
6	0,015	0,045	1 : 3	1	0,15	100	460	460	5	6
6′	0,015	0,045	1 : 3	1	0,15	80	343	340	—	—
7	0,045	0,015	3 : 1	1	0,15	100	364	360	—	—
7′	0,045	0,015	3 : 1	1	0,15	80	262	255	—	—
8	0,030	0,030	1 : 1	3	0,15	120	370	123	7	8
9	0,015	0,045	1 : 3	3	0,15	120	480	160	—	—
10	0,045	0,015	3 : 1	3	0,15	120	390	132	—	—

долей меченых молекул, как и в растворах, применявшихся в динамических опыт[ах]. Этот уголь обрабатывался, как описывалось выше, и производился счет импульс[ов]. Счет импульсов длился 20 или 25 мин. Фон был порядка 20—26 имп./мин.*

На рис. 9 приведены некоторые эталонные линии $N = f(a_1)$, получе[н]ные при различных относительных содержаниях меченых молекул у[к]сусной кислоты с разными счетчиками.

Имея эталонные зависимости $N = f(a_1)$, мы могли определить количест[во] адсорбированной уксусной кислоты прямо на угле. Для определения [её] в межзеренной жидкости 1—2 см³ раствора смешивалось с 0,21 г то[го] же угля, обрабатывалось 0,8 см³ 1N раствора $NaOH$, избыток воды исп[а]рялся, и дальше делалось все так же, как и при определении адсорбир[о]ванной на угле уксусной кислоты.

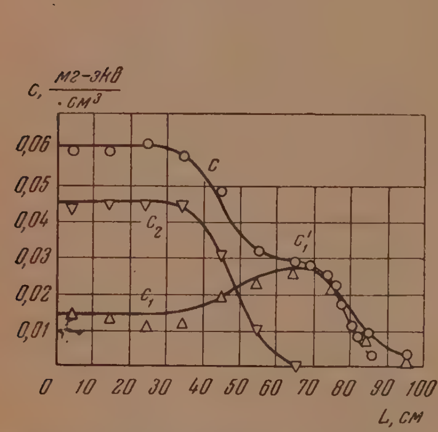


Рис. 5. Концентрационные кривые распределения. Опыт 6-й. $c_1^0 : c_2^0 = 0{,}015 : 0{,}045 = 1 : 3$; $\alpha = 1$ см/мин.; $d = 0{,}15$ см

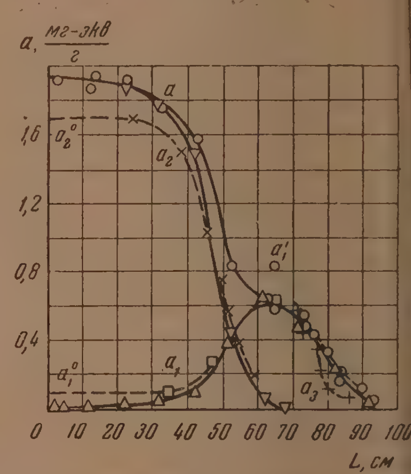


Рис. 6. Адсорбционные кривые распре[=]деления. Опыт 6-й. $c_1^0 : c_2^0 = 0{,}015 : 0{,}045 = 1 : 3$; $\alpha = 1$ см/мин.; $d = 0{,}15$ см

Пользуясь всеми описанными методами, мы провели динамические опыты со смесями кислот. Характеристика опытов приведена в табл. 3. Для экономии места мы приводим концентрационные и адсорбционные кривые распределения на рис. 1—8 только для некоторых опытов.

Для иллюстрации и пояснения деталей построения кривых, изображен[ных] на рис. 1—8, мы приводим результаты определений, сделанных в од[н]ом из опытов (№ 8).

В табл. 4 приводим определения суммарной концентрации кисло[т] в межзеренной жидкости и уксусной кислоты по счету β-излучений, причем для этого бралось по 2 см³ жидкости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Мы принимаем следующие обозначения величин:
α — скорость потока жидкости в см/сек. (или см/мин.).
v — скорость продвижения первой волны.
w — скорость продвижения второй волны.

---

* Среднее квадратичное отклонение $\sigma = \sqrt{N/t}$ [12]. При счете, например 1000 имп. за 20 мин. $\sigma = 1000/20 \pm 1{,}6$ имп. /мин., и среднее квадратичное отклонение при счете фона $\sigma = 400/20 \pm 1$ имп./мин. Общая ошибка равна $\sqrt{1{,}6^2 + 1^2} = \pm 1{,}9$ имп./ мин. В процентах от 50 имп./мин. это составляет ±4%.

Таблица 4

Концентрация кислот в межзеренной жидкости в опыте № 8

№ секций	Суммарная концентрация c, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{см}^3}$	Число импульсов в 1 мин. после вычета «фона» N, $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	Содерж. уксусн. кислоты в угле m_1, $\frac{\text{мг.экв.}}{\text{г}}$	Концентрация уксусной кислоты $c_1 = \frac{m_1 \cdot 0{,}21}{2}$, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{см}^3}$	Концентрация масляной кислоты $c_2 = c - c_1$, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{см}^3}$
1 (нижн.)	0,059	166	0,29*	0,0304	0,030**
2	0,057	152	0,27	0,0284	0,028
3	0,049	165	0,29	0,0304	0,024
4	0,047	172	0,31	0,0325	0,014
5	0,041	169	0,30	0,0315	0,005
6	0,038	216	0,40	0,0420	0
7	0,034	195	0,35	0,0367	0
8	0,027	137	0,24	0,0252	0
9	0,018	96	0,16	0,0168	0
0	0,009	64	0,09	0,0094	0
1	0,004	19	0	0	0
2 (верх.)	0,002	25	0	0	0

* Найдено по *1* линии рис. 9.
** Найдено по разности ординат кривых c и c_1, рис. 7.

$\omega_1 = v/\alpha$ и $\omega_2 = w/\alpha$ — относительные скорости продвижения первой и второй н.

x — расстояние от начала слоя угля.

a_1 и a_2 — адсорбция уксусной и масляной кислот в мг-экв./г или мг-экв./см³.

a — суммарная адсорбция.

c_1^0 и c_2^0 — концентрации уксусной и масляной кислот на входе или исходная центрация при определении адсорбции в статических условиях в мг-экв./см³.

c — суммарная концентрация.

β_1 и β_2 — кинетические коэффициенты адсорбции уксусной и масляной кислот ек.$^{-1}$ (или мин.$^{-1}$).

a_1^0 и a_2^0 — адсорбция, равновесная с концентрацией c_1^0 и c_2^0.

$A_{1\infty}$ и $A_{2\infty}$ — предельные значения адсорбции, вычисленные, как константы внений Ленгмюра: $a_1 = A_{1\infty}\frac{b_1c_1}{1+b_1c_1}$ и $a_2 = A_{2\infty}\frac{b_2c_2}{1+b_2c_2}$.

b_1 и b_2 — константы.

c_1' и a_1' — максимальные концентрации и адсорбции уксусной кислоты в первой не.

Δ — гравиметрический удельный вес угля № 11 ($\Delta = 0{,}21$ г/см³).

$$\theta_1 = \frac{a_1}{A_{1\infty}};\quad \theta_2 = \frac{a_2}{A_{2\infty}};\quad \theta_1^0 = \frac{a_1^0}{A_{1\infty}};\quad \theta_2^0 = \frac{a_2^0}{A_{2\infty}};\quad \theta_1' = \frac{a_1'}{A_{1\infty}};$$

$$\gamma_1 = b_1c_1^0;\quad \gamma_2 = b_2c_2^0;\quad \Gamma_1 = \frac{A_{1\infty}}{c_1^0};\quad \Gamma_2 = \frac{A_{2\infty}}{c_2^0}.$$

а) Из рассмотрения опытных кривых распределения обеих кислот и суммы можно установить, что почти во всех случаях образуются ясно аженные две волны. Менее сорбирующаяся уксусная кислота идет реди масляной. Некоторая часть колонки содержит только уксусную лоту. Максимум концентраций в первой волне оказываются выше концтрации уксусной кислоты на входе. Это является доказательством еснения ее масляной кислотой из начальных слоев угольной колонки. второй адсорбционной волне содержится подавляющее количество ляной кислоты.

Проводя опыты при одних и тех же условиях, но с разной длиной слоя угля (см. рис. 1, 5, 6, 7), мы имели в виду установить воспроизводимость форм волн и параллельность переноса фронта. Сходство форм волн достигается. Однако при увеличении длины слоя угля происходит не только продвижение вперед обеих волн, но максимумы адсорбции в первой и второй волнах немного повышаются.

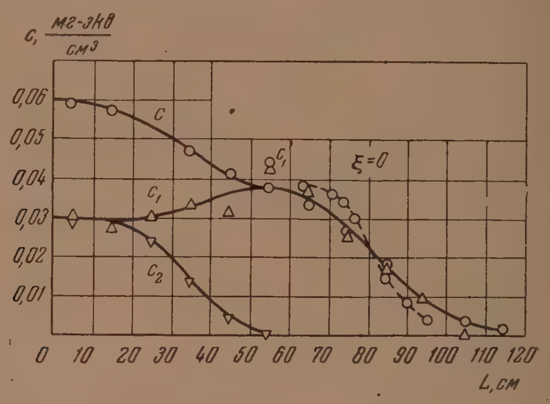


Рис. 7. Концентрационые кривые распределения. Опыт 8-й. $c_1^0 : c_2^0 = 0{,}03 : 0{,}03 = 1 : 1$; $\alpha = 3$ см/мин.; $d = 0{,}15$ см

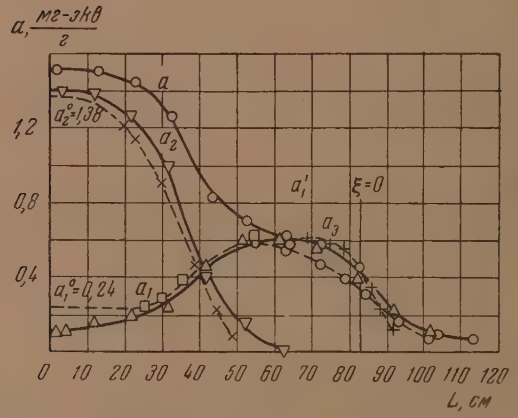


Рис. 8. Адсорбционные кривые распределения. Опыт 8-й. $c_1^0 : c_2^0 = 0{,}03 : 0{,}03 = 1 : 1$; $\alpha = 3$ см/мин.; $d = 0{,}15$ см

Если сравнить кривые с одними и теми же концентрациями кислот, получаемые при одинаковых скоростях потока на зернах угля разного диаметра, то обнаруживается большая растянутость волн при большем диаметре зерен угля. Это видно, например, из сравнения рис. 1 и 3, 2 и 4. При одинаковом диаметре зерен угля, но при разных скоростях, большая растянутость волн получается при большей скорости (см., например, рис. 3 и 7 или 4 и 8).

Полученные нами кривые мы сравнили с рассчитанными по теории О. М. Тодеса и Я. М. Биксона [4—8].

Таблица 5

Значение относительных скоростей

ω	d, см / $c_1^0 : c_2^0$	0,25: 1 : 1	0,25: 1 : 3	0,25: 3 : 1	0,15: 1 : 1	0,15: 1 : 3	0,15: 3 : 1
ω_1	По ф-ле (5)	0,185	—	—	0,190	0,183	0,240
ω_{1c} и ω_{1a}	Опытные	0,175	—	—	0,210	0,163	0,215
ω_1	По ф-ле (5)	0,212	0,199	0,232	0,233	0,192	0,221
ω_2	По ф-ле (6)	0,094	—	—	0,094	0,113	0,074
ω_{2c}	Опытные	0,100	—	—	0,103	0,115	0,220
ω_{2a}		0,023	—	—	0,090	0,145	0,090
ω_2	По ф-ле (6)	0,094	0,113	0,074	0,094	0,113	0,074

б) В табл. 5 приводятся средние вычисленные и опытные значения …осительных скоростей передвижения первой и второй волн.

$$\omega_1 = v/\alpha \quad (3)$$

$$\omega_2 = w/\alpha. \quad (4)$$

Вычисление делалось по уравнениям:

$$\omega_1 = \frac{\varphi_1}{\theta_1\Gamma_1 + \varphi_1} \quad (5)$$

$$\omega_2 = \frac{1}{1 + \Gamma_2\theta_2^0} \quad (6)$$

… обозначения в начале этого раздела). Экспериментальные значения …и ω_2 могли быть непосредственно получены только для тех опытов, …орые повторялись при другой длине (1 и 1′, 5 и 5′, 6 и 6′, 7 и 7′) …я угля. Средние значения скорости продвижения первой волны ω_{1c}, …денные по сравнению положений концентрационных кривых c_1 в

Таблица 6

Связь между θ_1 и φ_1 (a_1 и c_1) в первой волне опыта № 8. Рис. 7 и 8

…стояние … начала …оя, см	$\varphi_1 = \frac{c_1}{c_1^0}$	$\theta_1 = \frac{1-\omega_1}{\Gamma_1\omega_1}\varphi_1 = 0{,}421\,\varphi_1$	$a_1 = \frac{\theta_1 A_{1\infty}}{\Delta}$, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	Значения φ_1' и c_1'; θ_1' и a_1'
101	5/30	0,07	0,08	$\varphi_1' = \frac{0{,}038}{0{,}030} = 1{,}27$
93	10/30	0,14	0,16	$c_1' = 0{,}038\ \frac{\text{мг-экв.}}{\text{см}^3}$
88	15/30	0,21	0,24	
84	20/30	0,28	0,32	$\theta_1' = 0{,}421\ \ \varphi_1' = 0{,}535$
79	25/30	0,35	0,40	$a_1' = \frac{\theta_1' A_{1\infty}}{\Delta} = \frac{0{,}535\cdot 0{,}235}{0{,}21} =$
72	1	0,42	0,48	
63	35/30	0,49	0,55	
55	38/30	0,53	0,60	$= 0{,}60\ \frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$

указанных опытах, и ω_{1a}, найденные по сравнению положений адсорбционных кривых a_1, оказались близкими в соответственных опытах и близкими с вычисленными по теории значениями ω_1. Скорости продвижения второй волны ω_{2c} и ω_{2a}, найденные по изменению положения концентрационной кривой c_2 и адсорбционной кривой a_2 в соответственных опытах, оказались несовпадающими и указаны в табл. 5 раздельно.

Из того, что рассчитанные скорости продвижения первой волны близки к опытным, открывается возможность продвижения положения первой волны (относительно какого-нибудь заданного ее вполне оформленного положения) для какого угодно промежутка времени или возможность указания времени, за которое продвинется первая волна на определенное расстояние от какого-нибудь исходного ее положения.

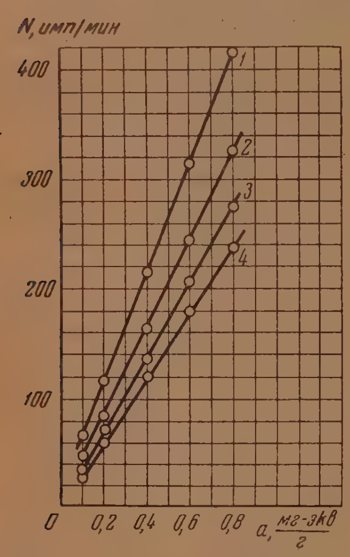


Рис. 9. Зависимость числа регистрируемых счетчиком β-импульсов от количества адсорбированной уксусной кислоты. *1* — ТМ-20 № 134; *2* — ТМ-20 № 134; *3* — ТМ-20 № 135; *4* — ТМ-20 № 1135

в) Затем мы исследовали связь между концентрацией в межзеренной жидкости и адсорбцией в одних и тех же сечениях динамической колонки в первой волне. Эта связь по теории О. М. Тодеса и Я. М. Биксона выражается уравнением:

$$\theta_1 = \frac{(1 - \omega_1)\,\varphi_1}{\omega_1 \Gamma_1}. \qquad (7)$$

Например, по некоторым выбранным точкам концентрационной волны опыта № 8 (рис. 7, кривая c_1) вычислялись значения φ_1, затем по уравнению (7) — значения θ_1, и по ним — a_1 (см. табл. 6)

$$\left(\Gamma_1 = \frac{A_{1\infty}}{c_1^0} = \frac{0{,}235}{0{,}030} = 7{,}83; \;\; \omega_1 = 0{,}233\right).$$

Пунктирная кривая с кружочками на рис. 8 построена по данным 1-го и 4-го столбцов табл. 6. Эта кривая до некоторой степени отражает форму первой адсорбционной волны, найденной по опытным значениям адсорбции уксусной кислоты (часть сплошной кривой a_1 на рис. 8). Такие же кривые нанесены и на других четных рисунках. Все они находятся в довольно хорошем согласии с участками соответствующих опытных кривых a_1. Прямо пропорциональная связь между θ_1 и φ_1, требуемая теорией в отношении первой волны, действительно наблюдается, и коэффициент пропорциональности удовлетворительно вычисляется через константу уравнения (1) $A_{1\infty}$ индивидуальной изотермы адсорбции уксусной кислоты. Максимумы c_1' и a_1' первой волны лежат в области 55-го сантиметра по длине колонки.

г) Взаимосвязь θ_1 и φ_1 (a_1 и c_1) и θ_2 и φ_2 (a_2 и c_2) во второй волне задается теоретическими уравнениями (8) и (9) (см. [5] и [8]):

$$\theta_1 = \frac{\Gamma_2 \theta_2^0 (\varphi_1 - 1)}{\Gamma_1} + \theta_1^0; \qquad (8)$$

$$\theta_2 = \frac{(1 - \omega_2)\,\varphi_2}{\Gamma_2 \omega^2}. \qquad (9)$$

lапример, для опыта № 8

$$\Gamma_1 = \frac{A_{1\infty}}{c_2^0} = 7{,}83; \quad \Gamma_2 = \frac{A_{2\infty}}{c_2^0} = 14; \quad \omega_2 = 0{,}094;$$

$$\theta_1^0 = \frac{b_1 c_1^0}{1 + bc_1^0 + b_2 c_2^0} = \frac{70 \cdot 0{,}03}{1 + 70 \cdot 0{,}03 + 227 \cdot 0{,}03} = 0{,}212;$$

$$\theta_2^0 = \frac{b_2 c_2^0}{1 + b_1 c_1^0 + b_2 c_2^0} = \frac{227 \cdot 0{,}03}{1 + 70 \cdot 0{,}03 + 227 \cdot 0{,}03} = 0{,}687.$$

На основе этого сделанного расчета взаимосвязи концентрации и дсорбции уксусной и масляной кислот во второй волне опыта № 8 на ис. 8 нанесены пунктирные кривые a_1 и a_2. Подобные кривые имеются на всех других четных рисунках.

Эти рассчитанные части кривых a_1 и a_2 в разных случаях различно одходят к опытным сплошным кривым a_1 и a_2. В общем же заметна тененция рассчитанных кривых a_1 в начальных участках слоя проходить ыше опытных, а теоретических кривых a_2 — ниже опытных.

д) Далее мы вычисляли значения максимумов концентраций и адсорбций уксусной кислоты в первой волне по уравнениям (10) и (11):

$$\theta_1' = \frac{\omega_1 + \Gamma_1 \gamma_1 \omega_1 - 1}{\Gamma_1 \gamma_1 \omega_1}, \tag{10}$$

$$\varphi_1' = \frac{\Gamma_2 (\theta_1' - \theta_1^0)}{\Gamma_2 \theta_2^0} + 1. \tag{11}$$

Io θ_1' и и φ_1' вычислялись a_1' и c'_1. Почти во всех случаях опытные макимумы a_1' и c_1' меньше рассчитанных (см. табл. 7).

Таблица 7

Опытные и теоретические значения a_1' и c_1'

		$c_1^0 : c_2^0$	$d = 0{,}25$ см			$d = 0{,}15$ см		
			1 : 1	1 : 3	3 : 1	1 : 1	1 : 3	3 : 1
= 1 см./мин.	a_1'	Рассчитанное	0,83	—	—	0,83	0,82	0,92
		Опытное	0,88	—	—	0,80	0,62	0,803
	c_1'	Рассчитанное	0,043	—	—	0,043	0,034	0,073
		Опытное	0,044	—	—	0,040	0,028	0,05
= 3 см./мин.	a_1'	Рассчитанное	0,86	0,85	0,89	0,90	0,83	0,88
		Опытное	0,60	0,46	0,76	0,60	0,48	0,787
	c_1'	Рассчитанное	0,043	0,035	0,052	0,044	0,035	0,066
		Опытное	0,034	0,024	0,047	0,038	0,024	0,04

е) Далее мы попытались сделать вычисления форм первой и второй волн*.

Форма первой адсорбционной волны задается уравнением (12) по Э. М. Тодесу и Я. М. Биксону [5]:

$$\frac{\theta_1}{(\theta_1' - \theta_1)^{1-\theta_1'}} = \exp\left\{-\frac{\beta_1}{\alpha} \frac{1 + \gamma_1 \Gamma_1 (1 - \theta_1')}{\gamma_1 \Gamma_1 \theta_1'} z\right\}, \tag{12}$$

* Абсолютного положения волны эта теория не дает возможности рассчитать как это удается делать по асимптотическому уравнению теории динамики адсорбции одного вещества А. А. Жуховицкого и сотрудников [13].

где

$$z = x - \omega_1 \alpha t. \quad (13)$$

В частном случае, например для опыта № 8, уравнение (12) принимает вид:

$$\frac{\theta_1}{(0{,}535 - \theta_1)^{0{,}465}} = e^{-0{,}212z}. \quad (14)$$

Задавая определенные значения θ_1, можно найти для каждого из них z и значение θ_1, отвечающее $z = 0$. В опыте № 8 оно оказалось равным 0,39 и отвечающее ему $a_1 = 0{,}44$ мг-экв./г. На рис. 8 этому значению адсорбции отвечает абсцисса $x_0 = 83$ см. При $z = 0$, $x_0 = \omega_1 \alpha t$ уравнение (13) можно переписать так:

$$x = x_0 + z. \quad (15)$$

Теперь, зная связь a_1 с z, по уравнению (15) устанавливалась связь между a_1 и x и по ней строилась кривая a_3 на рис. 8 и аналогично найденные кривые на других четных рисунках.

Концентрационная волна вычислялась по уравнению (16):

$$\frac{\varphi_1}{(1-\varphi_1)^{1-\theta_1'}} = \exp\left\{-\frac{\beta_1}{\alpha}\left(\theta_1' + \frac{c_1'}{A_{1\infty}}\right)z\right\}. \quad (16)$$

Значения кинетических коэффициентов β_1 для уксусной кислоты вычислялись по эмпирической формуле:

$$\beta \frac{1}{\text{сек}} = 28{,}4 \, \frac{D\alpha^{0{,}41}}{\nu^{0{,}41} d^{1{,}59}},$$

найденной И. Е. Ампилоговым и А. Н. Хариным [11]. Устанавливалась взаимосвязь c_1 и x, аналогично связи a_1 и x, строилась кривая c_1 на рис. 7 и аналогично на других нечетных рисунках.

Эти теоретические кривые c_1 на нечетных рисунках и a_1 на четных рисунках в некоторых случаях довольно правильно ориентируют в опытной форме первой волны (особенно адсорбционной). Однако, особенно в случаях относительно большого содержания уксусной кислоты в смеси, на опыте получаются более размытые концентрационные волны, чем рассчитанные по уравнению (16) при подстановке в него опытных значений θ_1' и c_1' и $\varphi_1 = c_1/c_1'$.

Из всех этих расчетов вытекает, что теория О. М. Тодеса и Я. М. Биксона дает возможность наметить схему концентрационных и адсорбционных кривых распределения, однако опытные кривые и положения точек a_1' и c_1' не вполне отвечают теоретическим. Отклонения от теории, по нашему мнению, прежде всего связаны с тем, что статические предпосылки теории не отвечают опытным для случая адсорбции смеси уксусной и масляной кислот на угле из водных растворов.

В предпосылках этой теории полагается, что если адсорбция индивидуальных веществ описывается уравнениями (1) и (2), то адсорбция этих веществ из смесей должна подчиняться уравнениям:

$$a_1 = A_{1\infty} \frac{b_1 c_1}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2}, \quad (17)$$

$$a_2 = A_{2\infty} \frac{b_2 c_2}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2}. \quad (18)$$

Таблица

Статика адсорбции смеси уксусной и масляной кислот при 18 — 22 °C (навески угля $m = 0,21$ г)

Суммарная адсорбция по разности концентрации				Равновесные концентрации		Адсорбция		Рассчитано по уравнениям (17) и (18)		
Объем 0,06N раствора CH_3COOH см³	Объем 0,06N раствора C_3H_7COOH см³	Равновесная концентрация $c = c_1 + c_2$ $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{см}^3}$	Суммарная адсорбция $a = \frac{(c^0 - c)V}{m}$, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	Уксусной кислоты c_1, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{см}^3}$	Масляной кислоты c_2, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{см}^3}$	Уксусной кислоты a_1, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	Масляной кислоты a_2, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	a_1, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	a_2, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$	$a = a_1 + a_2$, $\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}$
15	15	0,0481	1,700	0,0294	0,0187	0,154	1,546	0,316	1,163	1,479
10	20	0,0480	1,714	0,0199	0,0281	0,089	1,625	0,178	1,454	1,632
20	10	0,0501	1,414	0,0394	0,0106	0,219	1,195	0,501	0,781	1,282
10	10	0,0412	1,790	0,0283	0,0129	0,177	1,613	0,376	0,991	1,367
5	15	0,0413	1,781	0,0142	0,0271	0,083	1,697	0,137	1,510	1,647
15	5	0,0459	1,343	0,0431	0,0028	0,329	1,014	0,726	0,273	0,999

Равновесные адсорбции той и другой кислоты и их смесей, как следу[ет] из наших опытов, не соответствуют рассчитанным по уравнениям (17) [и] (18). Это видно из того, что в первых сантиметрах слоев угля реальн[ое] насыщение уксусной кислотой оказывается всегда меньше рассчитанно[го] по уравнениям (17) и (18), а масляной — больше. [Вычисленные значени[я] a_1^0 и a_1^0 отмечены на всех четных рисунках в местах пересечения теорет[и]ческих (пунктирных) кривых a_1 и a_2 с осью ординат]. С этим связано расхождение опытных и теоретических максимумов a_1' и c_1' в первой волн[е].

Для проверки правильности нашего предположения об ограниченно[й] применимости уравнений (17) и (18) для описания статики адсорбции смес[и] уксусной и масляной кислот на угле № 11 мы поставили соответствующи[е] статические опыты, результаты которых приведены в табл. 8. Уксус[]ная кислота (c_1 и a_1) определялась по счету β-импульсов, а масляная (c_2 и a_2) — по разностям ($c - c_1$) и ($a - a_1$). Если сравнить цифры столб[]цов 7—9, то оказывается, что все опытные значения адсорбции уксусной кислоты (столбец 7) меньше вычисленных (столбец 9), а для масляной, наоборот: опытные значения (столбец 8) адсорбции больше вычисленных (столбец 10).

Суммарные количества адсорбированных кислот на опыте (столбец 4) тоже больше вычисленных (столбец 11).

Сближение опытных и теоретических точек изотерм адсорбции смесей получается при малых концентрациях уксусной кислоты и больших — масляной (5-я строка и отчасти 2-я). При обратных соотношениях расхождения очень велики (строки 6 и 3).

ВЫВОДЫ

1. Разработанным нами методом меченых атомов удается определять содержание уксусной кислоты как адсорбированной на угле, так и в растворе в смеси с масляной кислотой.

2. Показано, что некоторые закономерности динамики адсорбции смеси уксусной и масляной кислот из водных растворов на зерненом березовом угле удовлетворительно охватываются теорией О. М. Тодеса и Я. М. Биксона, однако в некоторых отношениях эта теория не дает правильного описания реальных процессов.

3. Различные отклонения теории от опыта прежде всего объясняются тем, что масляная и уксусная кислоты адсорбируются из смеси их в водных растворах не в строгом соответствии с уравнениями изотерм

$$a_1 = A_{1\infty} \frac{b_1 c_1}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2}; \quad a_2 = A_{2\infty} \frac{b_2 c_2}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2}.$$

Уксусная кислота адсорбируется в меньшем количестве, чем требует расчет по этим уравнениям, а масляная — в большем количестве.

Таганрогский радиотехнический институт
Краснодарский педагогический институт

Поступила 28.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин и М. В. Хренова, Журн. прикл. химии, 9, 1204, 1936.
2. М. М. Дубинин и С. Явич, Журн. прикл. химии, 9, 1191, 1936.
3. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь и С. А. Вознесенский, ЖРХО, 61, 1107, 1929.
4. О. М. Тодес, Журн. прикл. химии, 18, 591, 1945.
5. Я. М. Биксон, О роли диффузионно-кинетических факторов в динамике сорбции, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1950.
6. О. М. Тодес и Я. М. Биксон, ДАН, 75, № 5, 727, 1950.
7. Я. М. Биксон, Журн. физ. химии, 27, 1530, 1953.
8. Я. М. Биксон, Журн. физ. химии, 28, 1017, 1954.
9. А. Н. Харин и П. Н. Протасов, Журн. физ. химии, 22, 1219, 1948.
10. П. Н. Протасов, А. Н. Харин и др., Журн. физ. химии, 24, 182, 1950.
11. И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин, Журн. физ. химии, 25, 1479, 1951.
12. М. Камен, Радиоактивные индикаторы в биологии, ИИЛ., М., 1948.
13. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 19, 253, 1945; 20, 1113, 1946; 23, 192, 1949.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

III. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НАФТАЛИНА

В. М. Кожин и А. И. Китайгородский

Большая анизотропия теплового расширения в нафталине [1] приводит значительному изменению параметров элементарной ячейки, при переходе от комнатной температуры к низкой (—195° С):

Для $t_1 = +20$ °C	Для $t_2 = -195$ °C
$a = 8{,}218 \pm 0{,}01$ kX;	$a = 8{,}018 \pm 0{,}01$ kX;
$b = 5{,}990 \pm 0{,}01$ kX;	$b = 5{,}938 \pm 0{,}01$ kX;
$c = 8{,}640 \pm 0{,}01$ kX;	$c = 8{,}6168 \pm 0{,}01$ kX;
$\beta = 122°55' \pm 10'$.	$\beta = 124°40' \pm 10'$.

В литературе нет сравнительных данных атомной структуры одного того же молекулярного кристалла при разных температурах.

Нам казалось небезинтересным провести такого рода исследование на таком подходящем объекте, как нафталин. С этой целью было проведено измерение интенсивностей отражений от монокристалла нафталина, которые можно получить на медном излучении как при комнатной, так и при низкой температурах образца. На основе этих измерений методом построения трехмерных рядов электронной плотности установлены структуры нафталина при двух температурах. Из сравнения этих структур можно сделать некоторые выводы о характере влияния температуры на структуру нафталина, а также некоторые выводы общего характера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения на одной пленке двух идентичных рентгенограмм при разных температурах образца была описана нами ранее [1]. Для получения рентгенограмм использовалась кассета диаметром 57,3 мм и монокристаллы нафталина размером 1 × 1 × 1 мм. Соответственно ориентированный на гониометрической головке кристалл покрывался целлофановым колпачком в виде гильзы, диаметром 8 мм и высотой 10 мм. Колпачок был необходим как для предотвращения быстрого испарения кристалла, так и для предохранения его от разрушения при переходе от комнатной температуры к низкой. Охлаждение кристалла производилось тонкой струей охладителя (азот), падающей на колпачок. Измерения, проведенные при помощи термопары медь—константан, показали, что кристалл достигает температуры кипения жидкого азота (—195°С) через 5 мин. после начала охлаждения.

Для каждой из двух температур образца нам удалось получить и измерить около 645 из 831 возможных отражений. Оценка интенсивностей отражений производилась визуально, а в некоторых случаях при помощи микрофотометра.

Сравнение интенсивностей отражения плоскостей с одинаковыми индексами (*hkl*) показало довольно монотонное увеличение значений интенсивности при низкой температуре в зависимости от угла ϑ. Увеличение интенсивности начинается примерно от $\vartheta = 25°$ и достигает четырехкратного значения при $\vartheta = 70—85°$.

Температурные изменения интенсивности отражений не показали заметной анизотропии температурного фактора.

Структурные факторы, полученные для комнатной температуры, в пределах ошибок опыта сходятся с данными других авторов [2] Поэтому модули и знаки структурных факторов были взяты из работы [2].

Таблица 1

Измеренные структурные факторы для нафталина

hkl	*F*—измеренное		*hkl*	*F*—измеренное		*hkl*	*F*—измеренное	
	+20° C	—195° C		+20° C	—195° C		+20° C	—195° C
001	33,5	33,5	$40.\overline{10}$	2,2	5,3	610	1,6*	1,9
002	18,2	18,2	$40.\overline{11}$	1,0	—	710	1,3	2,0
003	22,4	22,4	604	0,9	—	810	1,4	2,4
004	16,5	16,5	603	4,3	8,6	118	0,7*	1,2*
005	1,6	1,8	602	1,9	3,2	117	2,0	3,0
006	2,7	3,8	601	1,5	2,6	116	0,9	1,1
007	3,9	6,6	$60\bar{1}$	8,7	8,7	115	1,0*	1,1
008	1,3	2,6	$60\bar{2}$	3,6	3,6	114	2,9	3,2
009	1,1	2,2	$60\bar{3}$	3,3	3,3	113	11,3	11,3
020	14,7	14,7	$60\bar{4}$	11,7	11,7	112	3,3	3,3
040	0,8	0,8	$60\bar{5}$	3,9	3,9	111	8,9	8,9
060	1,6	1,6	$60\bar{6}$	1,9	1,9	$11\bar{1}$	19,5	19,5
200	43,9	43,9	$60\bar{7}$	11,2	15,5	$11\bar{2}$	12,6	12,6
400	4,6	4,6	$60\bar{8}$	12,3	17,2	$11\bar{3}$	14,8	14,8
600	6,2	6,2	$60\bar{9}$	1,4	2,0	$11\bar{4}$	12,2	12,2
800	1,3*	2,0*	$60.\overline{10}$	1,4	2,0	$11\bar{5}$	1,0*	1,0*
208	1,4	1,4	$60.\overline{11}$	2,1	4,2	$11\bar{6}$	3,4	3,8
207	2,6	5,2	801	1,3	—	$11\bar{7}$	1,3	1,6
206	3,4	5,8	$80\bar{1}$	5,7	8,0	$11\bar{8}$	1,9	2,9
205	1,1	1,5	$80\bar{2}$	3,3	4,5	$11\bar{9}$	0,8	1,4
204	6,1	6,1	$80\bar{3}$	1,8	2,5	218	0,9	—
203	16,8	16,8	$80\bar{4}$	6,3	9,0	217	0,9*	1,5*
202	5,5	5,5	$80\bar{5}$	6,1	8,0	216	0,9	1,4
201	4,9	4,9	$80\bar{6}$	1,7	2,0	215	1,0	1,2
$20\bar{1}$	37,5	37,5	$80\bar{7}$	1,9	3,0	214	2,2*	2,4*
$20\bar{2}$	17,3	17,3	$80\bar{8}$	6,5	13,0	213	4,0	4,0
$20\bar{3}$	0,6*	0,6*	$80\bar{9}$	1,2	2,4	212	2,2	2,2
$20\bar{4}$	8,7	8,7	$80.\overline{10}$	1,4	2,8	211	1,3	1,3
$20\bar{5}$	3,2	3,2	$10.0.\bar{3}$	1,2	1,2	$21\bar{1}$	28,1	28,1
$20\bar{6}$	1,2	1,2	$10.0.\bar{4}$	1,2	1,2	$21\bar{2}$	1,1*	1,1*
$20\bar{7}$	3,5	3,5	$10.0\bar{5}$	1,2	2,4	$21\bar{3}$	6,9	6,9
$20\bar{8}$	1,5	2,1	$10.0\bar{6}$	1,2	1,2	$21\bar{4}$	10,0	10,0
$20\bar{9}$	1,1	1,3	$10.0\bar{7}$	1,2	2,4	$21\bar{6}$	6,2	6,2
$20.\overline{10}$	1,8	3,1	$10.0\bar{8}$	1,2	1,2	$21\bar{5}$	8,4	9,3
406	1,3	2,2	$10.0\bar{9}$	1,2	1,2	$21\bar{7}$	10,2	12,2
405	1,2*	1,2*	011	6,4	6,4	$21\bar{8}$	2,2	3,3
404	1,4	1,4	012	3,8	3,8	$21\bar{9}$	1,1	1,9
403	1,7	2	013	6,7	6,7	$21.\overline{10}$	0,9	1,5
402	5,7	6,9	014	9,4	9,4	317	0,7	1,2
401	1,2	1,4	015	1,4	1,5	316	1,1	1,9
$40\bar{1}$	2,9	2,9	016	4,1	5,0	315	1,0*	1,5*
$40\bar{2}$	6,2	6,2	017	3,5	4,2	314	2,0	2,4
$40\bar{3}$	1,0*	1,0*	018	0,7*	1*	313	3,2	3,5
$40\bar{4}$	9,4	9,4	019	1,1	1,1	312	5,0	5,5
$40\bar{5}$	3,9	3,9	110	37,0	37,0	311	6,5	6,5
$40\bar{6}$	1,0*	1,0*	210	28,9	28,9	$31\bar{1}$	20,3	20,3
$40\bar{7}$	13,3	18,6	310	5,4	5,4	$31\bar{2}$	0,6	0,6
$40\bar{8}$	6,6	9,2	410	14,4	14,4	$31\bar{3}$	6,9**	6,9**
$40\bar{9}$	2,2	2,6	510	4,7	5,2	$31\bar{4}$	15,7	15,7

Таблица 1 (*продолжение*)

hkl	F—измеренное		hkl	F—измеренное		hkl	F—измеренное	
	+20° C	—195° C		+20° C	—195° C		+20° C	—195° C
31$\bar{5}$	1,5*	1,5*	61.$\bar{10}$	1,0	1,7	029	0,9	1,5
31$\bar{6}$	2,5	2,8	61.$\bar{11}$	0,8	0,8	120	13,2	13,2
31$\bar{7}$	8,0	8,8	713	1,3	—	220	6,9	6,9
31$\bar{8}$	1,0	1,0	712	1,3	2,2	320	15,0	15,0
31$\bar{9}$	1,0	1,5	711	0,8	1,2	420	2,3	2,5
.$\bar{10}$	1,5	2,6	71$\bar{1}$	2,6	3,1	520	3,1	3,4
416	0,9	0,9	71$\bar{2}$	1,0	1,2	620	1,3	1,4
415	0,9	1,5	71$\bar{3}$	1,0	1,0	720	1,2	1,5
414	3,0	4,5	71$\bar{4}$	2,7	3,2	820	1,1	1,9
413	8,0	9,6	71$\bar{5}$	2,9	3,5	128	0,6	0,9
412	3,4	4,1	71$\bar{6}$	1,9	2,3	127	1,7	2,6
411	1,0	1,1	71$\bar{7}$	1,7	2,0	126	3,9	4,7
11$\bar{1}$	23,5	23,5	71$\bar{8}$	5,5	8,3	125	4,2	5,0
1$\bar{2}$	3,0	3,0	71$\bar{9}$	0,8	1,2	124	4,5	5,0
1$\bar{3}$	11,7	11,7	71.$\bar{10}$	0,7	1,2	123	4,0	4,0
14	5,0	5,0	71.$\bar{11}$	0,7	—	122	1,5	1,5
1$\bar{5}$	2,5	2,5	811	0,7	—	121	7,5	7,5
1$\bar{6}$	2,9	3,2	81$\bar{1}$	0,8	1,2	12$\bar{1}$	2,3*	2,3*
1$\bar{7}$	8,4	9,2	81$\bar{2}$	0,9	1,4	12$\bar{2}$	11,8	11,8
1$\bar{8}$	3,9	4,7	81$\bar{3}$	1,0	1,5	12$\bar{3}$	9,2	9,2
1$\bar{9}$	0,9	1,5	81$\bar{4}$	2,3	3,5	12$\bar{4}$	1,2	1,2
$\bar{10}$	0,7	1,0	81$\bar{5}$	1,8	2,7	12$\bar{5}$	1,2	1,2
15	1,0	1,0	81$\bar{6}$	1,0	1,5	12$\bar{6}$	7,8	8,6
14	1,4	2,4	81$\bar{7}$	2,6	3,9	12$\bar{7}$	6,2	6,8
13	2,0	3,0	81$\bar{8}$	5,2	7,8	12$\bar{8}$	1,0*	1,5*
12	1,5	1,8	81$\bar{9}$	2,3	3,6	12$\bar{9}$	1,4	2,4
11	1,1	1,2	81.$\bar{10}$	0,6	0,9	227	1,0	1,5
1$\bar{1}$	3,0	3,3	91$\bar{1}$	2,6	3,6	226	3,8	5,7
1$\bar{2}$	3,5	3,5	91$\bar{2}$	0,9	1,5	225	1,3	1,6
1$\bar{3}$	1,6*	1,6	91$\bar{3}$	0,8	1,4	224	8,4	9,2
1$\bar{4}$	10,2	11,2	91$\bar{4}$	0,9	1,3	223	2,2	2,4
1$\bar{5}$	1,9	2,0	91$\bar{5}$	0,9	1,3	222	3,1	3,1
1$\bar{6}$	1,4	1,5	91$\bar{6}$	1,0	1,5	221	11,5	11,5
1$\bar{7}$	7,1	8,5	91$\bar{7}$	1,2	2,0	22$\bar{1}$	4,0	4,0
1$\bar{8}$	5,0	6,0	91$\bar{8}$	1,5	2,5	22$\bar{2}$	1,9	1,9
1$\bar{9}$	2,3	3,5	91$\bar{9}$	1,4	2,0	22$\bar{3}$	16,3	16,3
$\bar{10}$	0,7	1,2	91.$\bar{10}$	0,7	—	22$\bar{4}$	12,2	12,2
$\bar{11}$	1,0	1,0	10.1$\bar{3}$	0,8	1,1	22$\bar{5}$	1,1	1,2
14	0,8	1,2	10.1$\bar{4}$	2,9	4,0	22$\bar{6}$	4,9	5,4
13	4,3	7,3	10.1$\bar{5}$	3,0	4,2	22$\bar{7}$	4,6	5,2
12	4,4	6,6	10.1$\bar{6}$	0,9	1,3	22$\bar{8}$	2,5	3,8
11	0,8	1	10.1$\bar{7}$	0,9	1,3	22$\bar{9}$	1,3**	2,2
1$\bar{1}$	6,1	6,7	10.1$\bar{8}$	2,7	3,8	22.$\bar{10}$	0,6*	1,0
1$\bar{2}$	1,1	1,2	021	15,8	15,8	327	0,7	—
1$\bar{3}$	3,6	4,0	022	5,3	5,3	326	0,8	1,2
1$\bar{4}$	2,7	3,0	023	11,2	11,2	325	1,6	2,4
1$\bar{5}$	1,0	1,1	024	4,0	4,4	324	5,6	6,7
1$\bar{6}$	1,0	1,0	025	1,4**	1,5**	323	6,9	7,6
1$\bar{7}$	1,2	1,4	026	8,2	9,9	322	1,3*	1,4
1$\bar{8}$	1,4	1,7	027	2,5	2,8	321	0,8	0,8
1$\bar{9}$	0,9	1,5	028	0,9	1,5	32$\bar{1}$	15,1	15,1

Таблица 1 (*продолжение*)

hkl	*F*—измеренное		*hkl*	*F*—измеренное		*hkl*	*F*—измеренное	
	+20° C	—195° C		+20° C	—195° C		+20° C	—195° C
$32\bar{2}$	2,7	2,7	$62\bar{8}$	1,9	2,9	430	1,1	1,2
$32\bar{3}$	8,3	8,3	$62\bar{9}$	1,1	1,6	530	1,1	1,3
$32\bar{4}$	2,3	2,3	$62.\overline{10}$	2,0	3,4	630	0,9	1,3
$32\bar{5}$	6,9	7,6	722	2,0	3,0	730	1,4	2,4
$32\bar{6}$	2,2	2,4	721	1,4	2	830	0,6	—
$32\bar{7}$	6,5	7,9	$72\bar{1}$	3,5	5,3	138	0,6	—
$32\bar{8}$	2,0	3,0	$72\bar{2}$	4,2	5,0	137	0,6	1,0
$32\bar{9}$	0,6	1,0	$72\bar{3}$	2,4	3,5	136	5,8	8,7
$32.\overline{10}$	0,9	1,4	$72\bar{4}$	3,6	4,3	135	1,1	1,3
426	0,9	1,5	$72\bar{5}$	2,2	2,6	134	9,8	10,8
425	0,7	1,2	$72\bar{6}$	1,5	1,8	133	3,0	3,3
424	4,3	6,5	$72\bar{7}$	2,2	3,3	132	10,8	12,0
423	3,8	4,6	$72\bar{8}$	2,5	3,8	131	6,5	6,5
422	1,8	2,2	$72\bar{9}$	1,3	2,2	$13\bar{1}$	8,9	8,9
421	2,8	3,1	$72.\overline{10}$	2,0	3,4	$13\bar{2}$	0,6*	0,6*
$42\bar{1}$	14,2	14,2	821	1,1	1,6	$13\bar{3}$	8,8	8,8
$42\bar{2}$	7,0	7,0	$82\bar{1}$	1,2	1,8	$13\bar{4}$	5,2	5,7
$42\bar{3}$	1,5	1,5	$82\bar{2}$	2,1	3,1	$13\bar{5}$	7,8	8,6
$42\bar{4}$	10,0	10,0	$82\bar{3}$	2,8	4,2	$13\bar{6}$	2,7	3,2
$42\bar{5}$	4,6	5,1	$82\bar{4}$	4,8	7,2	$13\bar{7}$	1,5	2,3
$42\bar{6}$	1,4*	1,5	$82\bar{5}$	1,2	1,7	$13\bar{8}$	1,7	2,6
$42\bar{7}$	0,9	1,0	$82\bar{6}$	1,1	1,6	$13\bar{9}$	0,4	—
$42\bar{8}$	2,7	3,2	$82\bar{7}$	1,5	2,3	237	1,0	—
$42\bar{9}$	1,3	2,0	$82\bar{8}$	0,9	1,4	236	3,3	5,6
$42.\overline{10}$	1,1	1,9	$82\bar{9}$	0,9	1,4	235	5,1	7,7
525	0,7	1,0	$82.\overline{10}$	0,7	1,4	234	6,1	7,4
524	1,5	2,5	$92\bar{1}$	0,8	1,6	233	5,7	6,3
523	4,9	7,4	$92\bar{2}$	0,9	1,5	232	4,6	4,5
522	3,4	4,1	$92\bar{3}$	1,3	2,2	231	5,3	5,3
521	1,8	2,2	$92\bar{4}$	4,8	8,2	$23\bar{1}$	9,7	9,7
$52\bar{1}$	14,3	15,7	$92\bar{5}$	2,6	4,4	$23\bar{2}$	5,4	5,4
$52\bar{2}$	6,4	7,0	$92\bar{6}$	1,2	1,7	$23\bar{3}$	0,8*	0,8*
$52\bar{3}$	1,0**	1,1**	$92\bar{7}$	1,2	1,7	$23\bar{4}$	2,9	3,2
$52\bar{4}$	1,4	1,5	$92\bar{8}$	3,3	5,6	$23\bar{5}$	2,7	3,0
$52\bar{5}$	5,1	5,6	$92\bar{9}$	0,8	1,4	$23\bar{6}$	1,0	1,2
$52\bar{6}$	2,0	2,2	$10.\overline{24}$	3,0	—	$23\bar{7}$	0,8	0,9
$52\bar{7}$	1,3	1,6	$10.\overline{25}$	1,1	—	$23\bar{8}$	0,8	1,0
$52\bar{8}$	1,6	2,4	$10.\overline{26}$	1,1	—	$23\bar{9}$	0,5	0,8
$52\bar{9}$	0,9	1,3	$10,\overline{27}$	1,0	—	336	2,1	2,7
$52.\overline{10}$	1,0	1,7	$10.\overline{28}$	1,0	—	335	3,4	5,1
624	0,7	1,0	031	13,7	13,7	334	4,0	6,0
623	0,8	1,4	032	8,0	8,0	333	3,0	3,6
622	0,3	0,5	033	7,8	7,8	332	4,5	5,0
621	1,5	2,2	034	8,9	9,8	331	0,9	1,0
$62\bar{1}$	7,7	9,2	035	6,8	8,2	$33\bar{1}$	0,8*	0,8*
$62\bar{2}$	8,3	9,2	036	3,2	3,8	$33\bar{2}$	5,6	5,6
$62\bar{3}$	3,3	3,6	037	1,3	2,0	$33\bar{3}$	1,8	1,8
$62\bar{4}$	1,7	1,9	038	1,0	—	$33\bar{4}$	2,0	2,2
$62\bar{5}$	3,2	3,5	130	10,0	10,0	$33\bar{5}$	3,3	3,6
$62\bar{6}$	1,6	1,9	230	1,6*	1,6*	$33\bar{6}$	2,7	3,2
$62\bar{7}$	2,4	2,4	330	4,3	4,8	$33\bar{7}$	0,8	1,0

Таблица 1 (*продолжение*)

hkl	*F*—измеренное +20° C	*F*—измеренное —195° C	*hkl*	*F*—измеренное +20° C	*F*—измеренное —195° C	*hkl*	*F*—измеренное +20° C	*F*—измеренное —195° C
$33\bar{8}$	1,8	2,7	735	3,2	4,8	246	0,5	0,8
$33\bar{9}$	1,3	2,2	$73\bar{6}$	1.7	2.5	245	2,4	3,6
$33.\overline{10}$	0,4	—	$73\bar{7}$	2,4	3,6	244	1,9	2,9
435	1,4	1,8	$73\bar{8}$	1,7	3,0	243	1,5	1,7
434	1,4	2,1	$73\bar{9}$	0,7	1,2	242	5,0	5,5
433	2,0	3,0	$83\bar{1}$	2,7	4,6	241	1,5*	1,7*
432	1,5	1,8	$83\bar{2}$	4,6	7,8	$24\bar{1}$	5,5	6,0
431	1,0	1,0	$83\bar{3}$	4,6	7,8	$24\bar{2}$	10,5	11,5
$43\bar{1}$	1,0	1,1	$83\bar{4}$	4,7	7,0	$24\bar{3}$	4,5	5,0
$43\bar{2}$	0,8	0,9	$83\bar{5}$	2,2	3,3	$24\bar{4}$	4,7	5,2
$43\bar{3}$	5,5	6,0	$83\bar{6}$	0,9	1,4	$24\bar{5}$	9,9	12,0
$43\bar{4}$	4,8	5,3	$83\bar{7}$	0,9	1,2	$24\bar{6}$	5,1	6,1
$43\bar{5}$	2,4	2,6	$83\bar{8}$	0,9	1,2	$24\bar{7}$	1,0	1,2
$43\bar{6}$	2,5	3,0	$83\bar{9}$	0,9	1,2	$24\bar{8}$	1,0	1,5
$43\bar{7}$	1,9	2,3	$93\bar{2}$	1,8	1,7	$24\bar{9}$	0,7	1,4
$43\bar{8}$	1,1	1,6	$93\bar{3}$	0,5	0,7	325	1,0	1,5
$34\bar{9}$	1,2	2,0	$93\bar{4}$	2,2	3,8	344	0,9	1,4
$43.\overline{10}$	0,5	—	$93\bar{5}$	0,5	0,9	343	1,1	1,2
534	0,4	0,8	$93\bar{6}$	1,3	2,2	342	4,4	5,3
533	0,5	0,8	$93\bar{7}$	0,6	1,0	341	4,2	5,0
532	0,8	1,2	$93\bar{8}$	0,6	1,0	$34\bar{1}$	5,2	5,7
531	1,1	1,3	041	3,3	3,6	$34\bar{2}$	1,8	2,0
$53\bar{1}$	5,3	5,8	042	1,6	1,8	$34\bar{3}$	8,7	9,6
$53\bar{2}$	1,3	1,4	043	0,9	1,0	$34\bar{4}$	1,2	1,3
$53\bar{3}$	8,9	9,8	044	7,0	8,4	$34\bar{5}$	6,8	8,2
$53\bar{4}$	0,7	0,8	045	5,4	6,5	$34\bar{6}$	1,4	1,7
$53\bar{5}$	4,1	5	046	0,7	1,0	$34\bar{7}$	2,0	3,0
$53\bar{6}$	1,3	1,6	047	0,7	1,0	$34\bar{8}$	1,1	1,9
$53\bar{7}$	3,1	3,7	048	0,7	1,0	$34\bar{9}$	1,2	2,0
$53\bar{8}$	2,1	3,1	140	1,0	1,1	445	1	1,7
$53\bar{9}$	0,8*	1,2*	240	1,0	1,1	444	2,0	3,4
$53.\overline{10}$	1,3	2,2	340	1,0	1,1	443	0,9	1,4
633	0,8	1,4	440	1,0	1,2	449	2,2	3,3
632	0,7	1,3	540	1,5	1,8	441	1,0*	1,2
631	0,5**	0,8	640	2,0	3,0	$44\bar{1}$	2,7	3,3
$63\bar{1}$	3,6	4.3	740	0,9	1.5	$44\bar{2}$	9,8	12,0
$63\bar{2}$	6,1	7,3	147	2,7	3,5	$44\bar{3}$	9,3	11,0
$63\bar{3}$	7.5	9,0	146	1,0	1,4	$44\bar{4}$	1,9*	2,3
$63\bar{4}$	6,7	8,0	145	1,2	1,8	$44\bar{5}$	4,0	4,8
$63\bar{5}$	3,7	4,4	144	3.3	4,0	$44\bar{6}$	5,1	6,1
$63\bar{6}$	2,7	3.2	143	3,8	4,6	$44\bar{7}$	1,3	1,5
$63\bar{7}$	2,1	3,1	142	1,8	2,0	$44\bar{8}$	1,0	1,5
$63\bar{8}$	1,3	2,0	141	3,3	3,6	$44\bar{9}$	0,8	1,6
$63\bar{9}$	2.1	3,6	$14\bar{1}$	5.8	6,4	544	0,4	—
$63.\overline{10}$	0,8	1,3	$14\bar{2}$	3,0	3,3	543	0,8	1,4
732	0,7	—	$14\bar{3}$	2,9	3,2	542	1,8	3,1
731	1,2	2,0	$14\bar{4}$	6,0	6,6	541	3,7	5,5
$73\bar{1}$	2,7	4,0	$14\bar{5}$	4,6	5,5	$54\bar{1}$	1,3	1,6
$73\bar{2}$	4,7	7,0	$14\bar{6}$	1,1	1,6	$54\bar{2}$	1,3	1,5
$73\bar{3}$	4.0	6,0	$14\bar{7}$	1,0	1,5	$54\bar{3}$	6,0	7,2
$73\bar{4}$	5,2	7,8	$14\bar{8}$	1,1	1,9	$54\bar{4}$	2,7	3,2

Таблица 1 (*продолжение*)

hkl	*F*—измеренное		*hkl*	*F*—измеренное		*hkl*	*F*—измеренное	
	+20° C	—195° C		+20° C	—195° C		+20° C	—195° C
$54\bar{5}$	2,3	2,8	155	0,8	1,6	$55\bar{1}$	1,0	1,7
$54\bar{6}$	1,0	1,5	154	0,8	1,2	$55\bar{1}$	1,0	1,5
$54\bar{7}$	1,1	1,7	153	0,7	0,8	$55\bar{2}$	2,6	3,9
$54\bar{8}$	1,1	1,9	152	6,1	7,3	$55\bar{3}$	1,8	2,7
$54\bar{9}$	0,9	1,5	151	4,6	5,5	$55\bar{4}$	0,7	1,0
642	1,6	2,1	$15\bar{1}$	3,8	4,6	$55\bar{5}$	3,2	4,8
641	0,7	1,2	$15\bar{2}$	10,2	12,2	$55\bar{6}$	4,8	7,2
$64\bar{1}$	1,1	1,7	$15\bar{3}$	3,3	4,0	$55\bar{7}$	1,0	1,8
$64\bar{2}$	2,1	3,1	$15\bar{4}$	1,0	1,2	$55\bar{8}$	1,1	1,9
$64\bar{3}$	5,7	8,6	$15\bar{5}$	3,2	3,8	651	0,8	1,1
$64\bar{4}$	1,1	1,7	$15\bar{6}$	1,8	3,1	$65\bar{1}$	0,8	1,4
$64\bar{5}$	2,1	3,1	$15\bar{7}$	0,8	1,6	$65\bar{2}$	3,4	5,8
$64\bar{6}$	0,8	1,2	255	3,3	5,6	$65\bar{3}$	2,2	3,8
$64\bar{7}$	0,8	1,3	254	2,8	4,8	$65\bar{4}$	0,7*	1,2
$64\bar{8}$	0,8	1,3	253	1,1	1,4	$65\bar{5}$	1,7	2,9
$64\bar{9}$	0,8	1,3	252	1,9	2,3	$65\bar{6}$	1,3	2,2
741	0,7	1,4	251	1,1	1,8	$65\bar{7}$	0,5	0,9
$74\bar{1}$	1,0	1,7	$25\bar{1}$	1,5	1,8	$65\bar{8}$	0,5	1,0
$74\bar{2}$	1,1	1,9	$25\bar{2}$	6,6	8,0	$\bar{7}51$	0,8	1,6
$74\bar{3}$	1,3	2,0	$25\bar{3}$	6,0	7,2	$75\bar{2}$	0,8	1,6
$\bar{7}44$	1,3	2,0	$25\bar{4}$	2,7	3,2	$75\bar{3}$	0,9	1,8
$74\bar{5}$	1,1	1,6	$25\bar{5}$	3,6	5,4	$75\bar{4}$	0,9	1,8
$74\bar{6}$	1,0	1,4	$25\bar{6}$	1,1	1,6	$75\bar{5}$	1,0	2,0
$74\bar{7}$	1,0	1,5	$25\bar{7}$	0,7*	1,2	$75\bar{6}$	2,5	3,8
$74\bar{8}$	0,8	1,4	$25\bar{8}$	0,7	1,4	$75\bar{7}$	0,8	1,6
$74\bar{9}$	0,8	1,6	355	0,8	1,6	$85\bar{3}$	0,7	1,4
$84\bar{1}$	0,8	1,6	354	0,9	1,8	$85\bar{4}$	0,7	1,4
$84\bar{2}$	1,9	2,9	353	0,8	1,2	$85\bar{5}$	0,9	1,4
$84\bar{3}$	1,2	2,0	352	0,8	1,2	$85\bar{6}$	0,7	1,4
$84\bar{4}$	0,8	1,3	351	2,7	3,2	061	3,6	5,4
$84\bar{5}$	1,9	3,2	$35\bar{1}$	1,6	1,9	063	1,4	2,1
$84\bar{6}$	1,2	2,0	$35\bar{2}$	7,9	9,5	064	2,0	3,2
$84\bar{7}$	1,0	1,8	$35\bar{3}$	4,3	5,2	065	2,0	3,5
$84\bar{8}$	0,8	1,6	$35\bar{4}$	1,0	1,2	066	1,5	—
$94\bar{4}$	0,9	1,8	$35\bar{5}$	5,5	8,3	160	1,0	1,5
$94\bar{5}$	0,9	1,8	$35\bar{6}$	4,1	6,2	260	1,1**	1,6
$94\bar{6}$	0,9	1,8	$35\bar{7}$	1,0	1,5	360	0,9	1,5
051	3,1	3,7	$35\bar{8}$	0,9	1,8	460	0,9	1,5
052	6,3	7,6	454	0,4	—	560	0,9	1,8
053	1,8	2,2	453	0,6	1,0	165	0,9	1,8
054	2,3	2,5	452	1,8	3,0	164	0,9	1,8
055	2,0	2,3	451	3,6	5,4	163	1,0	1,6
056	2,0	2,5	$45\bar{1}$	0,9	1,4	162	2,4	3,6
057	1,8	2,6	$45\bar{2}$	0,8	1,2	161	2,7	4,0
150	1,3	1,6	$45\bar{3}$	2,8	4,2	$16\bar{1}$	0,9	1,4
250	0,9	1,1	$\bar{4}54$	1,1	1,6	$16\bar{2}$	1,7	2,6
350	0,9	1,1	$45\bar{5}$	5,9	8,9	$16\bar{3}$	0,9	1,4
450	2,5	3,8	$45\bar{6}$	2,5	3,8	$16\bar{4}$	2,7	4,0
550	1,3	2,0	$45\bar{7}$	0,6	0,9	$16\bar{5}$	0,9	1,5
650	0,9	1,5	$45\bar{8}$	0,4	0,7	$16\bar{6}$	0,9	1,8
156	0,8	1,6	552	0,4	0,6	264	1,1	2,0

Таблица 1 (*продолжение*)

hkl	*F*—измеренное		*hkl*	*F*—измеренное		*hkl*	*F*—измеренное	
	+20° C	—195° C		+20° C	—195° C		+20° C	—195 °C
263	0,8	1,5	$46\bar{4}$	0,9	1,5	370	0,6	1,0
262	4,8	7,2	$46\bar{5}$	2,5	4,3	173	0,8	1,6
161	7,4	11,0	$46\bar{6}$	1,7	2,9	172	1,0	2,0
$26\bar{1}$	1,0	1,4	$46\bar{7}$	0,8	1,6	171	1,8	3,1
$26\bar{2}$	3,5	5,2	561	0,7	1,2	$17\bar{1}$	1,8	3,1
$26\bar{3}$	0,7	1,0	$56\bar{1}$	0,8	1,4	$\bar{1}7\bar{2}$	1,0	1,6
$26\bar{4}$	1,2	1,8	$56\bar{2}$	2,4	4,1	$17\bar{3}$	0,8	1,5
$26\bar{5}$	1,0	1,8	$56\bar{3}$	2,1	3,6	$17\bar{4}$	0,8	1,6
$26\bar{6}$	0,8	1,6	$56\bar{4}$	0,8	1,4	272	2,3	3,5
363	0,8	1,6	$56\bar{5}$	0,8	1,4	271	2,1	3,6
362	1,8	3,4	$56\bar{6}$	0,8	1,6	$27\bar{1}$	1,9	3,2
361	2,5	4,3	$66\bar{1}$	0,4	0,8	$27\bar{2}$	3,2	5,4
$36\bar{1}$	0,8	1,2	$66\bar{2}$	0,4	0,8	$27\bar{3}$	1,3	2,2
$36\bar{2}$	1,3	2,0	$66\bar{3}$	0,4	0,8	$27\bar{4}$	0,8	1,6
$36\bar{3}$	0,9	1,5	$66\bar{4}$	0,4	0,8	371	2,2	4,4
$36\bar{4}$	0,9	1,5	$66\bar{5}$	2,0	2,8	$37\bar{1}$	0,7	1,4
$36\bar{5}$	0,8	1,5	$66\bar{6}$	2,6	3,4	$37\bar{2}$	0,7	1,4
$36\bar{6}$	0,7	1,4	071	0,7	1,2	$37\bar{3}$	0,7	104
$36\bar{7}$	0,7	1,4	072	0,5	0,8	$37\bar{4}$	0,7	1,6
462	0,7	1,2	073	0,5	1,0	$47\bar{1}$	0,8	1,6
461	0,8	1,1	074	0,5	1,0	$47\bar{2}$	0,8	2,6
$46\bar{1}$	1,0	1,7	170	0,6	1,0	$47\bar{3}$	1,3	1,4
$46\bar{2}$	0,9	1,5	270	0,7*	1,2	$47\bar{4}$	0,7	
$46\bar{3}$	0,9	1,5						

* — значения, не включенные в синтез Фурье.
** — значения, включенные в синтез Фурье с неправильным знаком — плоскость
l) вышла из сферы отражений.

Определение значений структурных факторов при низкой температуре
. табл. 1) производилось по формуле

$$F_{-195^\circ} = kF_{+20^\circ}, \tag{1}$$

е

$$k = \sqrt{\frac{I_{-195^\circ} L_{+20^\circ}}{I_{+20^\circ} L_{-195^\circ}}}. \tag{2}$$

Для оценки электронной плотности были подсчитаны трехмерные ряды. Каждая из осей элементарной ячейки делилась на 48 частей. ммирование распространялось на четверть элементарной ячейки. ряд содержал 612 членов.

Пять независимых атомов молекулы нафталина были локализованы и помощи интерполяционного метода [3] определения координат макмумов трехмерных рядов электронной плотности.

В табл. 2 даны координаты атомов, отнесенные к моноклинным yz) и ортогональным ($x'yz'$) осям для двух температур. Обозначения омов и их положения по отношению к осям кристалла даны на рис. 1.

Максимальные значения электронной плотности атомов при низкой мпературе приблизительно в 1,4 раза больше, чем при комнатной абл. 8).

Таблица 2

Координаты атомов, отнесенные к моноклинным (xyz) и ортогональным ($x'yz'$) осям кристалла

Атом	x (kX)		x' (kX)		y (kX)		z (kX)		z' (kX)	
	+20 °C	—195 °C	+ 20 °C	—195°C	+20 °C	—195 °C	+20 °C	—195 °C	+20 °C	—195°C
C_A	0,715	0,669	—0,812	—0,918	0,092	0,089	2,810	2,790	2,358	2,295
C_B	0,932	0,896	—0,094	—0,173	0,958	0,961	1,888	1,883	1,586	1,549
C_C	0,389	0,372	0,228	0,203	0,610	0,612	0,296	0,297	0,248	0,244
C_D	0,613	0,598	0,984	0,970	1,480	1,476	—0,684	—0,655	—0,574	—0,538
C_E	0,083	0,076	1,272	1,325	1,119	1,138	—2,191	—2,195	—1,838	—1,806

Таблица 3

Температура \ Атомы	Электронная плотность в электр. kX^{-3}					
	C_A	C_B	C_C	C_D	C_E	Средн.
+ 20° C	6,5	7	8	7	6,5	7
—195° C	9,1	9,9	11,0	9,0	9,4	9,7

Применяя аппроксимацию f-кривой, предложенную А. И. Китайгородским [4]: $f_i = ke^{-\alpha S}$ (где k — константа, $S = 4\pi \sin \vartheta/\lambda$, α — постоянная, найденная из опыта), можно представить f-кривую как функцию одного параметра α. В этом случае радиальное распределение электронной плотности сферически симметричного атома будет иметь вид:

$$\rho(r) = \frac{k}{2\pi^2 r} \int_0^S Se^{-\alpha S} \sin Sr\, dS. \qquad (3)$$

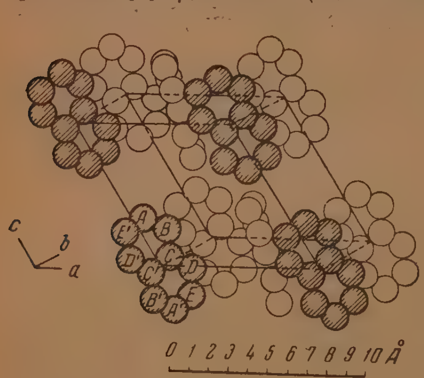


Рис. 1. Вид элементарной ячейки нафталина и положения молекул по отношению к осям кристалла

В нашем случае для Cu — K_α излучения $S_{макс} = 8,0$.

Как известно из цитированной работы [4], значение коэффициента α связано со значением электронной плотности в максимуме $\rho_{(0)}$. Беря $\rho_{(0)}$ для комнатной температуры в среднем 7 электр. kX^{-3} и для низкой 9,7 электр. kX^{-3}, получим соответствующие значения α. Было найдено $\alpha_{+20} = 0,39$, $\alpha_{-195°} = 0,32$.

Найденные значения параметров позволяют оценить относительное увеличение точности в определении координат атомов для двух указанных температур. Согласно формулам точности, выведенным в работе [4],

пропорционально $\alpha^{5/2}$; следовательно,

$$\frac{\Delta r_{+20^\circ}}{\Delta r_{-195^\circ}} = \left(\frac{\alpha_{+20^\circ}}{\alpha_{-195^\circ}}\right)^{5/2} = 1,65.$$

ли оценка интенсивностей проведена с точностью $\pm 50\%$, то точность ределения координат атомов для $+20^\circ$ С $\Delta r = \pm 0,013$ kX, а для 195° С $\Delta r = \pm 0,008$ kX.

Из координат атомов, указанных в табл. 2, найдено уравнение плоско- и, в которой лежат атомы молекулы нафталина. Для $t_1 = 20^\circ$ С уравнение оскости молекулы имеет вид:

$$x' - 0,527y + 0,369z' = 0.$$

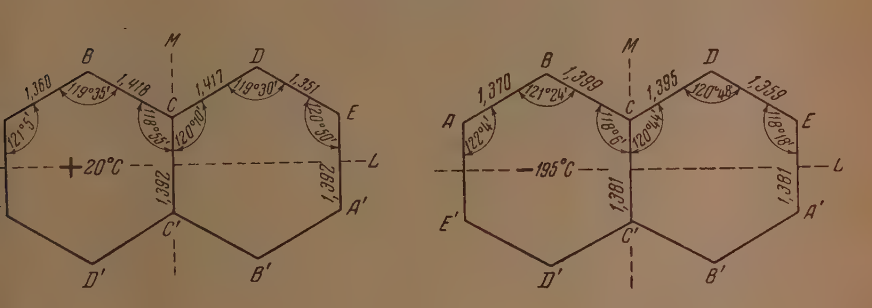


Рис. 2. Молекула нафталина при разных температурах

Соответственно для $t_2 = -195^\circ$ С

$$x' - 0,500y + 0,419z' = 0,$$

е $x'yz'$ — координаты атомов, отнесенные к ортогональным осям b и c', причем ось c' перпендикулярна a и b, а $x' = x + z \cos \beta$, $z' =$ sin β (для удобства сравнения полученных данных обозначения взяты кие же, как и в работе [2]).

Вид молекулы при разных температурах, с указанием межатомных сстояний и углов, показан на рис. 2.

Ориентация молекулы в кристалле описывается углами χ_L, ψ_L, ω_L, , ψ_M, ω_M; χ_N, ψ_N, ω_N, которые образуются осями молекулы L, M

Таблица 4

Ориентация молекулы

$t_1 = +20^\circ$ С		$t_2 = -195^\circ$ С	
$\cos\chi_L = -0,4350$	$\chi_L = 115,0^\circ$	$\cos\chi_L = -0,4681$	$\chi_L = 117,9^\circ$
$\cos\psi_L = -0,2128$	$\psi_L = 102,6$	$\cos\psi_L = -0,2128$	$\psi_L = 102,7$
$\cos\omega_L = 0,8750$	$\omega_L = 29,0$	$\cos\omega_L = 0,8552$	$\omega_L = 31,2$
$\cos\chi_M = 0,3217$	$\chi_M = 71,2$	$\cos\chi_M = 0,2817$	$\chi_M = 73,6$
$\cos\psi_M = 0,8709$	$\psi_M = 29,45$	$\cos\psi_M = 0,8813$	$\psi_M = 28,2$
$\cos\omega_M = 0,3718$	$\omega_M = 68,2$	$\cos\omega_M = 0,3791$	$\omega_M = 67,6$
$\cos\chi_N = 0,8410$	$\chi_N = 32,8$	$\cos\chi_N = 0,8875$	$\chi_N = 33,1$
$\cos\psi_N = -0,4428$	$\psi_N = 116,3$	$\cos\psi_N = -0,4188$	$\psi_N = 114,7$
$\cos\omega_N = 0,3102$	$\omega_N = 71,9$	$\cos\omega_N = 0,3509$	$\omega_N = 69,5$

и N с осями a, b и c кристалла. Ось N перпендикулярна плоскости мол[е]кулы, ось L лежит в плоскости молекулы и проходит посредине между ат[о]мами C_A и C_E, а ось M перпендикулярна осям N и L.

Значения углов приведены в табл. 4. Максимальное отклонение в в[е]личине углов при разных температурах достигает значений не более $\pm 2,5$

Как видно из рис. 2, сокращение межатомных расстояний незначительн[о]. Вполне естественно, чт[о] уменьшение размеров эле[]ментарной ячейки произошл[о] за счет сокращения меж[]молекулярных расстояний.

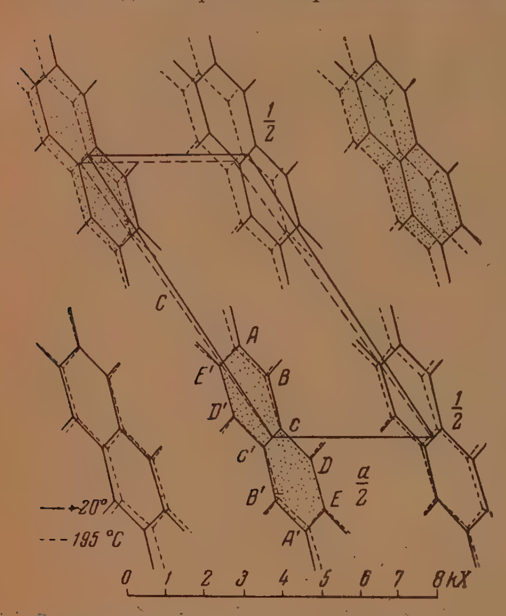


Рис. 3. Проекция молекул нафталина на плоскость *ac* кристалла для двух температур

Для более полной характеристики упаковки молекул в кристалле нафталина мы считали целесообразным ввести в рассмотрение атомы водорода, находящиеся на расстоянии 1,08 kX от связанных с ними атомов углерода. Рассчитанные координаты атомов H приведены в табл. 5. Дальнейшим рас[]четом были найдены минимальные межмолекулярные расстояния H...H и C...H, [и] C...C.

На рис. 3 показана проекция молекул нафталина н[а] плоскость *ac* кристалла. Пунктирными и сплошными линиями изображены положения молекул соответственно при температуре кристалла нафталина —195 и +20° С.

Плотную упаковку молекул нафталина в кристалле можно представит[ь] в виде плотной упаковки [5] тождественных «слоев» молекул.

Основной слой состоит из молекул, центры тяжести которых расположены в плоскости ab. Следующие слои накладываются трансляцией вдол[ь] оси c кристалла.

В плоскости ab молекулы образуют слой плотнее 2, а [1]—с координацией 6. Наложение слоев ведет к координации 12.

В соответствии с указанным представлением структуры в табл. 6 мы приводим данные об изменении минимальных межмолекулярных рас[]

Таблица 5

Рассчитанные координаты атомов водорода

Атом	x' (kX)		y (kX)		z' (kX)	
	+20° C	—195° C	+20° C	—195° C	+20° C	—195° C
H_A	—1,05	—1,2	0,37	0,37	3,37	3,30
H_B	0,27	0,15	1,90	1,92	1,97	1,94
H_D	1,34	1,28	2,42	2,40	—0,19	—0,15
H_E	1,85	1,91	1,78	1,81	—2,46	—2,40

яний (H...H), (C...H) и (C...C) при переходе от комнатной температуры низкой.

Из рассмотрения межмолекулярных расстояний, данных в табл. 6, нашей точки зрения, можно сделать следующие заключения:

1. Сокращение среднего расстояния в слое между атомами H...H почти два раза больше, чем между атомами C...C (0,135 и 0,067).

Таблица 6

Атомы	Межмолекулярные расстояния в kX		Δ — сокращ.
	+20°C	—195°C	
I. В слое			
H...H	2,923	2,794	0,129
H...H	2,936	2,794	0,142
C...H	2,805	2,780	0,025
C...H	2,975	2,928	0,047
C...H	3,210	3,110	0,100
C...H	3,225	3,108	0,117
C...C	3,608	3,54	0,068
C...C	3,795	3,728	0,067
II. Между слоями			
H...H	2,408	2,345	0,063
H...H	2,740	1,651	0,089
H...H	2,695	2,685	0,010
H...H	2,842	2,729	0,113
C...H	3,151	3,082	0,069
C...H	3,210	3,180	0,038
C...H	3,250	3,180	0,070
C...C	3,940	3,870	0,070
C...C	3,991	3,955	0,036

2. С понижением температуры происходит процесс выравнивания межмолекулярных расстояний. Атомы, расположенные более тесно, сблизились на меньшую величину.

3. В кристалле нафталина при низкой температуре средние межмолекулярные радиусы увеличены против обычных в органической кристаллохимии величин.

Повидимому, этим можно объяснить летучесть нафталина. Хотя при низкой температуре межмолекулярные радиусы также превышают средние в органической кристаллохимии величины на 0,07 kX, но свойство летучести уже исчезает.

4. Уплотнение при переходе от комнатной температуры к низкой равно

$\frac{+20}{-195^{\circ}} = 1,053.$

5. Схему аддитивности межмолекулярных радиусов в нафталине нарушает расстояние C...H, равное 2,80. Это расстояние резко сокращено при комнатной температуре. Весьма интересно отметить, что это расстояние почти не изменилось при понижении температуры на 215°.

ВЫВОДЫ

1. Произведено полное структурное исследование нафталина при температуре —195° C.

Построены трехмерные ряды и сравнены между собой координаты атомов и атомные функции для температур —195° и +20° C.

2. Анализ межатомных расстояний показал, что сокращение ячейк происходит благодаря изменению расстояний между разными молеку лами.

3. При понижении температуры происходит процесс «выравнивания межмолекулярных радиусов.

Академия наук СССР
Институт элементоорганических соединений
Москва

Поступила
6.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Кожин и А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, 27, 534 1953.
2. S. C. Abrahams, J. M. Robertson a. J. G. White, Acta Crystallogr. 2, 233, 1949.
3. А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянов и Ю. Т. Стручков, Журн физ. химии, 27, 1490, 1953.
4. А. И. Китайгородский, Журн. техн. физики, 20, 397, 1950.
5. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, серия физ., № 3, 265, 1946.

ТЕОРИЯ ДИНАМИКИ ИОННОГО ОБМЕНА

II. ДИНАМИКА ОБМЕНА ПРИ ВОГНУТОЙ ИЗОТЕРМЕ

О. М. Тодес и В. В. Рачинский

Ранее [1] нами было проведено исследование задачи динамики ион-ого обмена при константах обмена $k<1$. Было показано, что при <1 образуется стационарный фронт сорбируемого иона. Была также ана количественная характеристика скорости движения фронта, про-иля фронта и его ширины. Проведенная в той же работе [1] экспери-ентальная проверка теоретических результатов при помощи радиоак-ивных индикаторов показала удовлетворительное согласие теории опытом. При этом удалось получить ряд добавочных сведений о меха-изме кинетики сорбции на синтетических смолах в динамических усло-иях. На основе анализа полученной экспериментальным путем величины оэффициента скорости сорбции β, который для одновалентных ионов казался довольно большим (около 0,7 сек$^{-1}$), было сделано предполо-ение, что ионы могут вместе с потоком фильтрующего растворителя роходить сквозь набухшие зерна ионообменной смолы, благодаря чему уть диффузии ионов к местам сорбции будет значительно меньше диа-етра зерен смолы.

В данной работе будет рассмотрена задача динамики ионного обмена ри константах обмена $k>1$.

Как уже было отмечено ранее [1], основным фактором, определяю-щим характер динамики сорбции при $k>1$, являются неблагоприятные условия равновесия (вогнутая изотерма), при которых введенный в ко-онку ион будет сорбироваться слабее, чем вытесняемый ион. Согласно тео-ии при $k>1$ должно происходить постепенное размытие фронта, даже если предположить наличие равновесного режима работы сорбционной колонки. Поскольку расширение фронта является основным явлением, характеризующим динамику ионного обмена при константе обмена $k>1$, то проведем теоретическое исследование этого процесса подробнее.

Пусть имеется колонка ионообменного сорбента, и через нее с посто-янной скоростью фильтруется раствор электролита. Пусть константа об-мена обменивающихся ионов будет больше единицы. Совершенно оче-видно, что в этих условиях насыщение верхнего слоя колонки будет происходить значительно медленнее, чем при $k<1$. В соответствии с этим уже в начальной стадии динамики сорбции будет получаться сильно размытый фронт сорбируемого иона. Однако и при $k>1$ в не-который момент времени насыщение самого верхнего слоя сорбента, на-конец, должно наступить. Пусть кривая распределения сорбируемого иона в растворе по длине колонки в этот момент характеризуется кри-вой AB (рис. 1). Заметим, что кривые распределения сорбируемого и вытесняемого ионов на разных стадиях динамики сорбции могут быть рассчитаны методом исчисления конечных разностей, как это было сделано Е. Н. Гапоном и Т. Б. Гапон [2] и одним из нас [3]. Однако применение этого метода мы здесь не рассматриваем. Для упрощения поставленной задачи определения расширения фронта в первом прибли-жении кинетику сорбции не будем принимать во внимание. Это можно сделать потому, что влияние статического фактора (вогнутая изотерма) будет более сильным, чем влияние кинетики. Итак, будем считать, что

процесс динамической сорбции при $k > 1$ совершается в равновесны[х] условиях, и поэтому система уравнений, описывающих этот процесс будет

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0, \quad N = f(n), \qquad (1$$

где n — концентрация сорбируемого иона в растворе, N — концентраци[я] иона в сорбенте, в тех же единицах, x — расстояние от начала колонки t — время, u — линейная скорость потока раствора в колонке. $N = f(n)$ — уравнение изотермы сорбции.

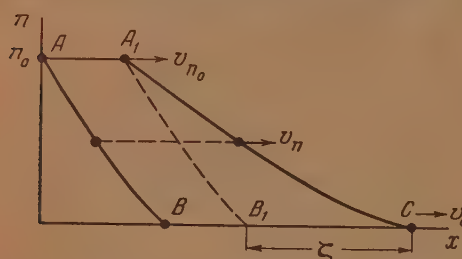


Рис. 1. Расширение фронта при константе обмена $k_{12} > 1$. $AA_1 = BB_1 = v_{n_0}t$; $BC = v_0 t$. Расширение $\zeta = B_1C = BC - BB_1 = (v_0 - v_{n_0})\, t$

Из (1) следует, что скорост[ь] движения точки данной концентрации n определяется следующим уравнением:

$$v_n = \frac{u}{1 + f'(n)}, \qquad (2)$$

где $f'(n)$ — производная от уравнения изотермы по концентрации.

Легко показать, что в силу условий равновесия с такой же скоростью должна перемещаться вдол[ь] колонки соответствующая равновесная концентрация иона в сорбенте N

Действительно, возьмем обратную функцию от изотермы:

$$n = F(N). \qquad (3)$$

Подставляя ее в уравнение баланса (1), получим

$$v_N = \frac{uF'(N)}{1 + F'(N)}. \qquad (4)$$

Так как $F'(N) = 1 / f'(n)$, то и получаем, что $v_N = v_n$. Отсюда следует также, что и суммарная концентрация $S = n + N$ будет перемещатьс[я] с такой же скоростью, т. е.

$$v_N = v_N = v_S. \qquad (5)$$

Для расчета скорости движения точки данной концентрации мы должны теперь взять уравнение изотермы, которое для случая $k > 1$ запишем в ранее принятом (1) виде:

$$N = \frac{N_0 n}{kn_0 - (k-1)\,n}, \qquad (6)$$

где n_0 — исходная концентрация иона в растворе, N_0 — емкость поглощения сорбента. Подставляя производную по концентрации от этог[о] уравнения в уравнение (2), получим искомую скорость:

$$v_n = \frac{u}{1 + \frac{kn_0N_0}{[kn_0 - (k-1)n]^2}}, \qquad (7)$$

или, обозначая n / n_0 через y, а n_0 / N_0 через h (ионное отношение):

$$v_y = \frac{u}{1 + \frac{k/h}{[k - (k-1)y]^2}} < u. \qquad (8)$$

пределим, с какой скоростью будут двигаться две крайние точки — чка $y = 0$ и точка $y = 1$. Из (8) имеем

$$v_0 = \frac{hk}{1 + hk} u, \tag{9}$$

$$v_1 = \frac{h}{h + k} u. \tag{10}$$

Условие размывания фронта можно записать следующим образом:

$$\frac{hk}{1 + hk} > \frac{h}{h + k}. \tag{11}$$

о, очевидно, возможно только при $k > 1$.

Таким образом, v_0 представляет максимальную скорость передвиже-я точек фронта, v_1 — минимальную скорость. Поэтому на величину v_y ложено следующее ограничительное условие:

$$\frac{h}{h + k} u \leqslant v_y \leqslant \frac{hk}{1 + hk} u. \tag{12}$$

ая скорость движения крайних точек фронта, можно рассчитать вели-ну расширения фронта ζ (рис. 1), определив ее как разность расстояний, ойденных точками $y = 0$ и $y = 1$ за время t:

$$\zeta = (v_0 - v_1)\, t = \left(\frac{hk}{1 + hk} - \frac{h}{h + k}\right) ut. \tag{13}$$

сюда следует, что расширение фронта при константе обмена $k > 1$ лжно происходить с постоянной скоростью, зависящей от скорости по-ка, константы обмена и ионного отношения.

Так как $u = \frac{\dot{V}}{Q}$ ($\dot{V} = \frac{V}{t}$ — объемная скорость раствора в колонке, — свободное сечение колонки), то

$$\zeta = \left(\frac{hk}{1 + hk} - \frac{h}{h + k}\right) \frac{V}{Q}. \tag{14}$$

Поэтому скорость расширения фронта можно характеризовать также едующим уравнением:

$$\frac{\zeta}{V} = \frac{1}{Q} \left(\frac{hk}{1 + hk} - \frac{h}{h + k}\right). \tag{15}$$

налогичное преобразование сделаем и для уравнения (8):

$$\frac{x_y}{V} = \frac{1}{Q} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k/h}{[k - (k - 1)y]^2}}, \tag{16}$$

е x_y/V характеризует скорость движения точки данной относительной нцентрации внутри расширяющегося фронта. Как уравнение (8), так уравнение (16) показывают, что в условиях равновесного режима ди-мики сорбции каждая точка заданной концентрации будет перемещать- со своей характерной постоянной скоростью, тем меньшей, чем льше концентрация данной точки фронта.

Для экспериментального подтверждения существования установлен-х теоретическим путем закономерностей приведем результаты одного сперимента, выполненного с применением ранее описанной методики .

Для опыта была взята колонка K-обменной смолы КУ-2. Предвари-льно было установлено в статических условиях, что константа об-на k_{12} для системы $K^+ \rightleftarrows Na^+$ на смоле КУ-2 равна 1,4 ($k_{K^+, Na^+} = 1{,}4$). ким образом, исследование динамики обмена иона натрия на K-обменной

КУ-2 как раз должно соответствовать рассматриваемому случаю, когда $k > 1$. Динамические кривые распределения иона натрия вдоль колонки, полученные при помощи применения изотопной методики (в качестве индикатора применялся Na^{24}), показаны на рис. 2.

Как видно из рисунка, можно считать, что область насыщения в верхнем слое сорбента образовалась при прохождении примерно 3 мл раствора ($V = 3$ мл). С этого момента началось дальнейшее постепенное расширение фронта. Движение каждой точки фронта должно выражаться

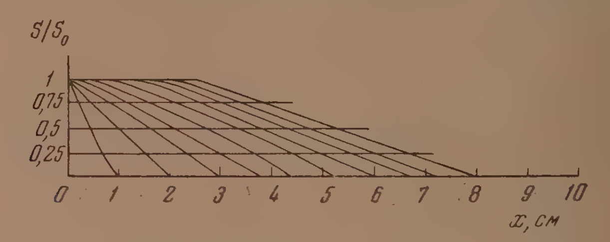


Рис. 2. Динамические кривые распределения меченого иона натрия в колонке К-обменной КУ-2. Раствор хлористого натрия с концентрацией 5 мг Na/мл вводился в колонку отдельными порциями по 1 мл. Всего в колонку введено 10 мл раствора.

уравнением (16). Однако это уравнение характеризует скорость движения точек данной концентрации равновесного раствора, находящегося в порах колонки. Как было показано выше [см. формулы (4) и (5)], это же уравнение справедливо и для характеристики движения точек равновесной концентрации иона в сорбенте N, а также и для точек суммарной концентрации $S = n + N$, поскольку все эти концентрации связаны между собой уравнением изотермы ионного обмена.

При помощи счетчика мы исследовали распределение суммарной концентрации меченого иона вдоль колонки, т. е. функцию $s = f(x)$. Однако, зная суммарную концентрацию иона в растворе и в сорбенте, легко по уравнению изотермы рассчитать концентрации n и N в отдельности, а затем, используя эти значения концентраций, по формуле (16) рассчитать смещения данной суммарной концентрации.

Покажем, как можно провести такой расчет.

Пусть дано значение суммарной концентрации $S = n + N$. Выразим её в долях от $S_0 = n_0 + N_0$. Для этого введем безразмерную величину

$$\xi = \frac{S}{S_0} = \frac{n + N}{n_0 + N_0}. \tag{1…}$$

Если еще ввести безразмерную концентрацию $z = N / N_0$, а также воспользоваться уже введенными обозначениями $y = n / n_0$ и $h = n_0 / N_0$, то на основании (6) и (17) получим следующую систему уравнений с двумя неизвестными y и z:

$$z = \frac{y}{k - (k - 1)\,y},$$

$$yh + z = \xi\,(h + 1). \tag{1…}$$

Решая эту систему относительно y, получим

$$y = \frac{B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \tag{1…}$$

е

$$A = h(k-1), \quad B = [(hk+1) + \xi(h+1)(k-1)], \quad C = \xi k(h+1), \quad 0 \leqslant y \leqslant 1. \tag{20}$$

рассматриваемом опыте величина ионного отношения $h = 0{,}08$ и конанта обмена $k = 1{,}4$. Если вычислить относительные концентрации y ля трех значений $\xi = 0{,}25$; 0,5; 0,75, то получим следующие значения: $= 0{,}31$; 0,58; 0,81 соответственно.

Чтобы определить теоретически скорость расширения фронта ζ/V и орость движения каждой его точки x_y/V, согласно формулам (15) и 6), необходимо, кроме константы обна и ионного отношения, еще знать ощадь свободного сечения колонки.

Как было показано в предыдуем сообщении [1], для определения ощади свободного сечения колонки обходимо сделать определенные редположения о механизме фильтраи раствора через колонку набухей смолы. Мы, однако, поступим йчас иначе: для расчета площади ободного сечения колонки испольем экспериментальные динамичеие кривые распределения меченого она натрия на колонке К-обменной У-2, представленные на рис. 2.

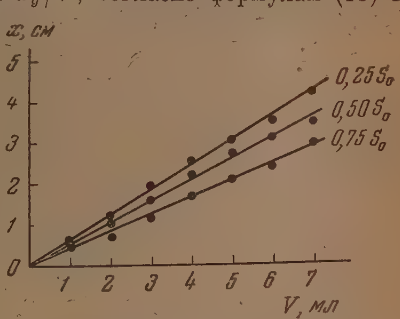


Рис. 3. Графики движения трех точек фронта меченого иона натрия $S = 0{,}25S_0$, $S = 0{,}50S_0$ и $S = 0{,}75S_0$ в колонке К-обменной КУ-2. По оси абсцисс — объем вливаемого в колонку раствора, по оси ординат — смещение точек фронта в сантиметрах после введения в колонку 3 мл раствора

Для такого расчета можно было и использовать формулу (15), харктеризующую расширение фронта. днако вследствие возможной неточности в определении крайних точек фронта определение ширины ронта также может стать недостаточно точным. Поэтому для нашей ели выгоднее воспользоваться формулой (16) и рассмотреть движение е самых крайних точек фронта, а промежуточных точек, например, аких точек, для которых $\xi = 0{,}25$; 0,5 и 0,75 или соответственно $y = 0{,}31$; 0,58; 0,81.

Напомним, что мы рассматриваем закон расширения фронта на той тадии динамики сорбции, когда в самом верхнем слое колонки уже роизошло насыщение сорбента новым ионом. Так как в данном опыте то произошло при введении примерно 3 мл раствора, то дальнейшее асширение фронта было обусловлено введением в колонку следующих орций раствора с общим объемом $V = 7$ мл. На рис. 3 представлены рафики движения $x = f(V)$ трех указанных точек фронта при пропусании через колонку именно последних 7 мл раствора. Как видно, заон постоянства скорости движения точек расширяющегося фронта при > 1 соблюдается вполне удовлетворительно, и, таким образом, выдвиутое вначале предположение о том, что в случае вогнутой изотермы инетический фактор может играть второстепенную роль, в данном лучае экспериментально оправдывается. Переходим к расчету площади вободного сечения колонки. Согласно (16) имеем

$$Q = \frac{V/x_y}{1 + \dfrac{k/h}{[k-(k-1)y]^2}}. \tag{21}$$

Ио графикам на рис.3 можно определить расстояние $x_{0,31}$, $x_{0,58}$ и $x_{0,81}$.

При $V = 7$ мл имеем следующее значение этих расстояний: $x_{0,31} = 4{,}3$ см; $x_{0,58} = 3{,}6$ см; $x_{0,81} = 2{,}9$ см.

Если наряду с другими необходимыми данными подставлять эти значения в формулу (21), то должны получиться равные, конечно в пределах точности опыта, данные для величины Q. Вычисление дало следующие значения: $Q = 0{,}14$; $0{,}14$; $0{,}16$ см², или окончательно: $Q = 0{,}15 \pm \pm 0{,}01$ см².

Такое же значение площади свободного сечения колонки было получено в опыте при исследовании динамики сорбции иона натрия на H-обменной КУ-2 [1], когда сорбция происходила при режиме параллельного переноса. Оно в точности соответствует предположению, что фильтрация раствора через колонку набухшей смолы происходит как через пространства между зернами смолы, так и сквозь их внутренние поры. Такой механизм фильтрации раствора обеспечивает сравнительно быструю кинетику сорбции, как это было установлено ранее [1]. Поэтому и не удивительно, что для таких сорбентов, как набухающие ионообменные смолы, даже при константе обмена $k = 1{,}4$ (константа обмена очень близка к единице) влияние кинетического фактора практически незаметно.

Выяснив вопрос о площади свободного сечения колонки, теперь рассчитаем по формуле (15) расширение фронта:

$$\zeta = \left(\frac{0{,}08 \cdot 1{,}4}{1 + 0{,}08 \cdot 1{,}4} - \frac{0{,}08}{0{,}08 + 1{,}4}\right)\frac{7}{0{,}15} = 2{,}2 \text{ см.}$$

Как показывают динамические кривые распределения меченого иона натрия (рис. 2), начальная ширина фронта при $V = 3$ мл была равна 3 см, а ширина фронта при $V = 10$ мл равна $\sim 5{,}5$ см. Таким образом, введение в колонку 7 мл раствора привело к расширению фронта примерно на 2,5 см, что удовлетворительно согласуется с теоретическим значением расширения, которое, как показал расчет, равно 2,2 см.

В заключение отметим, что при разработке более точной теории расширения фронта при $k > 1$ необходим, конечно, учет и кинетики сорбции. Однако это уже более трудная задача. Ее необходимо разрешить в дальнейшем.

ВЫВОДЫ

1. На основе теории равновесной динамики сорбции рассмотрена задача динамики ионного обмена при константе обмена $k_{12} > 1$.

2. Дан вывод формул скорости движения точек фронта с заданной концентрацией и формулы скорости расширения фронта при константе обмена $k_{12} > 1$.

3. При помощи радиохроматографического метода проведена экспериментальная проверка теоретических результатов. Исследована динамика ионного обмена иона Na^+ на K-обменной смоле КУ-2.

4. Показано, что теоретическая и экспериментальная оценки скорости расширения фронта иона меченого натрия находятся в удовлетворительном согласии.

5. Получены новые экспериментальные доказательства сделанного ранее предположения о фильтрации раствора сквозь зерна ионообменной смолы КУ-2.

Сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева
Москва

Поступила
8.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Тодес, В. В. Рачинский, Журн. физ. химии, **29**, 1591, 1955.
2. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Журн. физ. химии, **22**, 859, 979, 1948.
3. В. В. Рачинский, Журн. прикл. химии, **17**, 831, 1954.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ СВИНЦА МЕЖДУ КРИСТАЛЛАМИ И НАСЫЩЕННЫМ РАСТВОРОМ ИОДИСТОГО АММОНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 25°

М. С. Меркулова

Известно, что при кристаллизации галогенидов щелочных металлов растворов, содержащих изотопы свинца, последние сильно концентри-ются в осадке [1]. Коэффициент кристаллизации $K_ф(D)$ является вели-ной постоянной, независимо от количества выделившейся твердой фазы.

Сокристаллизация изотопов свинца с кристаллами хлористого натрия хлористого калия изучалась О. Ханом и его сотрудниками. Так, ими ло найдено, что при распределении ThB между кристаллами и раствором лористого калия величина коэффициента кристаллизации $K_ф(D) = 58$ сохраняет постоянное значение при изменении концентрации изотопов инца от $1 \cdot 10^{-10}$ г на грамм-молекулу KCl до нескольких молекулярных оцентов. Некоторые авторы полагают, что в данном случае происходит оморфное соосаждение, и механизм образования смешанных кристаллов одится к замещению иона хлора в решетке галогенидов щелочных таллов комплексным анионом свинца [2]. Однако последнее весьма удно допустить, так как комплексный анион свинца $(PbCl_3)'$, хотя и новалентный, по размерам намного отличается от иона хлора. Наиболее роятным является предположение, что в данном случае имеет место разование аномальных смешанных кристаллов вследствие геометри-ского сходства кристаллов KCl и $K[PbCl_3]$, и замещение происходит товыми участками кристаллической решетки каждого из компонентов. гда при кристаллизации изотопов свинца с галогенидами щелочных таллов должна существовать нижняя граница смешиваемости [3]. отсутствие и постоянство коэффициента кристаллизации $K_ф(D)$ можно ъяснить тем, что образцы солей, с которыми проводили опыты О. Хан его сотрудники, содержали всегда примеси неактивного свинца.

Вышеуказанное обстоятельство подтверждается тем, что обычные ме-ды очистки KCl и NaCl от свинца, как, например, перекристаллизация и осаждение хлористоводородной кислотой, не приводят к желаемой ли. Следовательно, содержание свинца в растворе в опытах было выше нцентрации, отвечающей нижней границе смешиваемости, и распре-ление ThB между кристаллами и раствором галогенидов щелочных ме-ллов происходило по закону В. Г. Хлопина [4].

В последнее время появился ряд работ по исследованию электропро-дности смешанных кристаллов $NaCl—PbCl_2$, $NaCl—SrCl_2$ и т. д. [5], авто-которых дают другое объяснение захвату свинца кристаллами галоге-дов щелочных металлов. Согласно их предположению, при кристаллиза-и в присутствии изотопов свинца соли типа NaCl захватывают ионы ухвалентного свинца вследствие чисто статистических причин, и при ом образуются места с искаженной решеткой. Ионы свинца становятся место ионов натрия, но в силу их двойного заряда рядом с ними обра-ются пустые места, в которых катион вовсе отсутствует. Вытесненные оны щелочных металлов остаются свободными в кристаллической решет-и обуславливают повышенную электропроводность смешанных кристал-ов по сравнению с электропроводностью чистых солей. Кроме того, было оказано [5], что число пустых мест (дислокаций) в решетке совпадает числом примесных двухвалентных ионов. Если это предположение о

характере внедрения свинца в решетку кристаллов галогенидов щелочных металлов является правильным, то коэффициент кристаллизации $K_ф$ (D) должен оставаться постоянной величиной при данной концентрации распределяющегося вещества и не будет зависеть от присутствия в растворе многовалентных, легко адсорбируемых ионов. Но при увеличении концентрации распределяющегося вещества величина $K_ф$ (D) должна уменьшаться, так как в кристаллическую решетку может перейти только вполне определенное число ионов свинца. Подобные же закономерности должны наблюдаться и в том случае, если совместную кристаллизацию изотопов свинца с галогенидами щелочных металлов объяснять специфической адсорбцией ионов свинца на определенных плоскостях растущего кристалла [6].

Для выяснения причины сокристаллизации свинца с галогенидами щелочных металлов прежде всего представлялось необходимым провести изучение распределения изотопов свинца в точных условиях эксперимента, в условиях установления истинного равновесия между жидкою и твердой фазами, пользуясь методикой, разработанной В. Г. Хлопиным и его учениками [7].

Для выяснения вопроса об образовании аномальных смешанных кристаллов в случае соосаждения изотопов свинца с галогенидами щелочных металлов было необходимо приготовить исходные вещества, свободные от свинца, и изучить влияние концентрации изотопов свинца в растворе на величину коэффициента кристаллизации $K_ф$(D). Изучение зависимости величины коэффициента кристаллизации от концентрации распределяющегося вещества дает ответ сразу на два вопроса; существует ли нижняя граница распределения, характерная для образования аномальных смешанных кристаллов, и как изменяется значение $K_ф$(D) при увеличении концентрации изотопов свинца в растворе.

Нами* была выбрана система $NH_4J—PbJ_2—H_2O$, так как иодистый аммоний может быть получен синтетическим путем в свободном от следов свинца виде и поэтому является наиболее подходящим объектом для выяснения характера захвата изотопов свинца галогенидами щелочных металлов, кристаллизующимися в структуре хлористого натрия. Как известно, галогениды щелочных металлов, кристаллы которых принадлежат по структуре к типу хлористого натрия, систематически захватывают при кристаллизации изотопы свинца; напротив, галогениды щелочных металлов, кристаллизующиеся в структуре хлористого цезия, или совсем не захватывают при кристаллизации изотопов свинца, или захватывают их весьма незначительно. Иодистый аммоний принадлежит к числу тех редких солей, которые, не изменяя своего состава, не давая гидратов, кристаллизуются в двух различных кристаллических структурах — ниже температуры —17,5° C в структуре хлористого цезия, и выше —17,5° C в структуре типа хлористого натрия. Изучение распределения изотопа свинца ThB между кристаллами и раствором иодистого аммония было проведено нами при температуре 25°.

Для получения чистых препаратов иодистого аммония последний готовился синтетическим путем из газообразных аммиака и иодистого водорода. Необходимый для синтеза газообразный аммиак получался путем постепенного нагревания концентрированного водного раствора аммиака. Выделяющийся аммиак проходил через холодильник, затем поступал в промывную склянку и сушильную колонку с твердым гидратом окиси натрия. После этого аммиак подводился к приемнику, содержащему дважды перегнанную в кварцевом аппарате воду, охлаждаемую снегом.

Иодистый водород получался действием фосфора и воды на иод. Для этого в реторту с тубусом помещалось 100 г иода, смоченного 10 мл воды. В тубус реторты вставлялась капельная воронка, имеющая вместо крана длинную стеклянную палочку, пришлифованную к концу трубки. В воронку помещалось 5 г фосфора с 10 мл воды. Осторожным поднятием палочки вода с фосфором пропускалась в реторту. Выделяю-

* Экспериментальная работа выполнена при участии Н. М. Матвеенина.

щийся иодистый водород для очистки от увлеченного иода проходил последовательно через две U-образные трубки, из которых первая была заполнена влажной смесью фосфора со стеклом, а вторая содержала небольшое количество воды. В приемнике иодистый водород и аммиак реагировали с образованием иодистого аммония. Раствор из приемника переливался в фарфоровую чашку и упаривался на водяной бане. При этом выкристаллизовывался иодистый аммоний, который после отфильтровывания, высушивался при температуре 110°C.

Для приготовления насыщенных растворов и во всех последующих химических операциях употреблялась дистиллированная вода, дважды перегнанная в кварцевом перегонном аппарате. Изотоп свинца ThB собирался на золотой пластинке в эманаторе. С пластинки ThB смывался небольшим количеством горячей азотной кислоты (1 : 1). Раствор кислоты выпаривался досуха, затем прибавлялось несколько миллилитров воды и производилось повторное выпаривание.

К полученному таким образом осадку добавлялось 15—20 г иодистого аммония и 20 мл воды, раствор подогревался на водяной бане и служил для приготовления исходного насыщенного раствора иодистого аммония, содержащего ThB.

При проведении опытов в сосудики, снабженные обратным холодильником и мешалкой, отвешивалось некоторое количество мелко измельченной твердой соли с таким расчетом, чтобы определенный процент иодистого аммония был в осадке, и туда же добавлялось 20 мл исходного насыщенного раствора иодистого аммония, содержащего известное количество ThB. Путем осторожного нагревания избыток твердой фазы переводился в раствор, сосудики помещались в термостат, где раствор энергично перемешивался при постоянной температуре 25° в течение 3 час. до полного снятия пересыщения. Во избежание разложения иодистого аммония сосудики, в которых происходила кристаллизация, покрывались черным лаком. После окончания опыта осадку давали отстояться при той же температуре 25° и при помощи подогретой пипетки отбирались пробы раствора для анализа его на содержание микро- и макрокомпонентов.

Содержание иодистого аммония определялось иодометрическим методом. Измерение содержания ThB производилось на счетчике Гейгера — Мюллера через 6 час. после окончания опыта.

Результаты опытов по изучению распределения ThB между кристаллами иодистого аммония и его насыщенным раствором при температуре 25° даны в табл. 1.

Таблица 1

Распределение ThB между кристаллами и раствором иодистого аммония при температуре 25°

% NH_4J в твердой фазе	% ThB в твердой фазе	Коэффициент обогащения	Коэффициент кристаллизации $K_ф$ (D)
4,90	32,1	6,55	9,18
4,90	33,3	6,80	9,71
6,06	38,1	6,29	9,56
8,82	46,8	5,30	9,09
8,82	46,8	5,30	9,09
11,40	54,3	4,76	9,24
16,20	64,6	3,99	9,43
16,20	64,5	3,98	9,38
		Среднее	9,33

Опыты проводились с иодистым аммонием, свободным от примесей свинца (концентрация распределяющегося ThB порядка 10^{-12} м-моль), поэтому в случае образования аномальных смешанных кристаллов мы должны были бы обнаружить наличие нижней границы смешиваемости, или, по крайней мере, величина коэффициента кристаллизации ThB должна была бы иметь значения, близкие к нулю. Однако данные таблицы показывают, что распределение ThB между кристаллами и насыщенным раствором иодистого аммония происходит по закону В. Г. Хлопина, и коэффициент кристаллизации имеет довольно высокую величину, равную в среднем 9,33.

Таким образом в системе $NH_4J—PbJ_2—H_2O$ не наблюдается нижний предел смешиваемости, столь характерный для образования псевдо- или аномальных смешанных кристаллов.

Для решения вопроса, нельзя ли данный тип соосаждения отнести к соосаждению с образованием внутренне-адсорбционных систем, нами изучено влияние многовалентных ионов на величину коэффициента кристаллизации $K_ф(D)$.

В случае адсорбционного захвата микрокомпонента твердой фазой величина коэффициента кристаллизации резко уменьшается при добавлении к раствору легко адсорбирующихся многовалентных ионов.

Был приготовлен ряд насыщенных растворов иодистого аммония с различным содержанием алюминия в виде азотнокислой соли. Опыты проводились в тех же условиях, как и в предыдущем случае. Результаты опытов приведены в табл. 2, из которой видно, что величина коэффициента кристаллизации $K_ф(D)$ не зависит от присутствия в растворе легко адсорбирующегося иона алюминия, и распределение изотопа свинца ThB между кристаллами и раствором иодистого аммония происходит по закону В. Г. Хлопина.

Таблица 2

Влияние присутствия ионов алюминия на коэффициент кристаллизации ThB между кристаллами и раствором иодистого аммония при температуре 25°

Количество прибавленного Al в мг	% NH_4J в осадке	% ThB в осадке	Коэффициент кристаллизации $K_ф(D)$
0	4,9	32,25	9,24
0,024	4,9	32,70	9,43
0,24	4,9	32,20	9,21
0,48	4,9	32,60	9,39
1,00	4,9	32,25	9,24
2,00	4,9	32,20	9,21
			Среднее 9,28

Отсутствие нижней границы смешиваемости, постоянство и независимость коэффициента кристаллизации от посторонних примесей заставляют предполагать, что в случае сокристаллизации изотопов свинца с галогенидами щелочных металлов образуются истинные смешанные кристаллы. Но тогда коэффициент кристаллизации $K_ф(D)$ должен сохранить постоянное значение в широком интервале концентраций распределяющегося вещества.

С целью выяснения зависимости коэффициента кристаллизации $K_ф(D)$ в системе $NH_4J—PbJ_2—H_2O$ от концентрации распределяющегося вещества было изучено соосаждение свинца с кристаллами иодистого аммония при различной концентрации изотопов свинца в растворе. Был приготовлен ряд насыщенных растворов иодистого аммония с различным содержанием свинца в виде азотнокислой соли. Опыты проводились в тех же условиях, в которых изучалось распределение ThB между кристаллами и раствором иодистого аммония в отсутствие свинца. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что коэффициент кристаллизации ThB в системе $NH_4J—PbJ_2—H_2O$ при увеличении концентрации ионов свинца в растворе от $3{,}4 \cdot 10^{-8}$ до $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ м-моль уменьшается в десять раз, что говорит против образования истинных смешанных кристаллов и делает

ероятным предположение о специфической адсорбции ионов свинца на пределенных гранях поверхности кристалла, или о чисто статистическом ахвате ионов свинца кристаллической решеткой галогенидов щелочных еталлов.

В работе [5] делается предположение, что свинец входит в кристаллиескую решетку в виде катиона Pb^{2+}, что вполне вероятно ввиду близости адиусов ионов NH_4^+ (1,43 Å), K^+ (1,33 Å) Pb^{++} (1,32 Å). Однако этому предположению противоречит то обстоятельство, то свинец в насыщенных растворах галоенидов щелочных металлов находится в иде комплексного аниона. Таким обраом, данную систему нельзя отнести ни к дному из известных типов соосаждения, поэтому должно быть продолжено деальное исследование механизма образоания подобных систем.

Таблица 3

Зависимость среднего коэффициента кристаллизации $K_ф(D)$ для ThB в системе $NH_4J - PbJ_2 - H_2O$ от общей концентрации ионов свинца в растворе при температуре 25°

Концентрация изотопов свинца в растворе (м-моль)	Коэффициент кристаллизации $K_ф(D)$
$1,0 \cdot 10^{-12}$	9,38
$3,4 \cdot 10^{-9}$	9,28
$3,4 \cdot 10^{-8}$	9,25
$7,5 \cdot 10^{-8}$	5,51
$1,6 \cdot 10^{-7}$	3,42
$3,4 \cdot 10^{-7}$	2,96
$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,92

Зная зависимость коэффициента критталлизации от концентрации изотопов винца в растворе, представляло интерес посмотреть, какова будет величина коэффициента кристаллизации $K_ф(D)$, если провести опыты с продажным химически истым иодистым аммонием. Для очистки иодистый аммоний был дважды перекристаллизован. Опыты проводились тем же самым способом, как и в случае иодистого аммония, полученного синтетическим путем из аммиака и иодистого водорода.

Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Распределение ThB между кристаллами и насыщенным раствором дважды перекристаллизованного, продажного иодистого аммония при температуре 25°

% NH_4J в твердой фазе	% ThB в твердой фазе	Коэффициент обогащения	Коэффициент кристаллизации $K_ф(D)$
3,54	14,90	4,20	4,76
6,06	24,20	3,99	4,95
6,06	24,20	3,99	4,95
11,40	34,80	3,05	4,14
16,20	50,70	3,13	5,32
16,20	48,00	2,96	4,78
22,50	62,00	2,75	5,61
		Среднее	4,92

Из табл. 4 видно, что средняя величина коэффициента кристаллизации равна 4,9. Остюда можно сделать заключение, что содержание свинца в насыщенном растворе, приготовленном из химически чистого, перекристаллизованного иодистого аммония порядка 10^{-5} г Pb в 1 мл.

ВЫВОДЫ

1. Изучено при $T = 25°$ распределение изотопа свинца ThB между кристаллами и насыщенным раствором иодистого аммония, приготовленного синетическим путем в свободном от свинца виде.

2. Распределение изотопов свинца между жидкой и твердой фазами подчиняется закону, аналогичному закону В. Г. Хлопина, коэффициент кристаллизации $K_{ф}(D)$ имеет постоянное значение равное 9,3 и не зависит от присутствия в растворе легко адсорбирующихся ионов алюминия.

3. Показано, что в системе $NH_4J—PbJ_2—H_2O$ нижняя граница смешиваемости отсутствует, и, следовательно, при соосаждении свинца с галогенидами щелочных металлов, кристаллизующимися в структуре NaCl не происходит образования аномальных смешанных кристаллов.

4. При увеличении концентрации распределяющегося вещества в растворе, величина коэффициента кристаллизации $K_{ф}(D)$ падает, что свидетельствует против образования истинных смешанных кристаллов и делает вероятным предположение о специфической адсорбции ионов свинца на определенных гранях поверхности кристалла или о чисто статистическом захвате ионов свинца кристаллической решеткой.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
1.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Хан, Прикладная радиохимия, ОНТИ, 1947, стр. 109.
2. H. Kading, Zs. phys. Chem., A, **162**, 174, 1932; K. Lorenz, V. Hevesy, E. Wolff, Zs. phys. Chem. **76**, 732, 1911.
3. В. Г. Хлопин и Б. А. Никитин, Zs. phys. Chem., A. **145**, 137, 1929; В. Г. Хлопин и М. А. Толстая, Журн. физ. химии, 14, 941, 1940.
4. Э. М. Иоффе и Б. А. Никитин, Изв. АН СССР ОХН, № 1, 15, 1943. В. Г. Хлопин и М. С. Меркулова, ДАН, 65, 861, 1949; В. Г. Хлопин и М. С. Меркулова, ДАН, **71**, 689, 1950.
5. C. Wagner a. P. Hantelmann, Journ. Chem. Phys., **18**, 72, 1950; F. Seitz, Phys. Rev., **79**, 890, 1950.
6. A. H. Booth, Trans. Farad. Soc., **47**, 6, 663, 1951.
7. В. Г. Хлопин, Труды Радиевого ин-та, 4, 34, 1938; В. Г. Хлопин и М. С. Меркулова, Радиохимия, Сборник работ МГУ, 1952.

ДИСКУССИЯ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

(В связи со статьей Кэртона и Туркевича [1])

С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер

Начиная с 1947 г. нами систематически изучаются, с использованием метода элек-
нно-микроскопических реплик, изменения, претерпеваемые поверхностью металлов
и катализе, хемосорбции и нагревании [2, 3]. В этих работах было показано, что под
ствием катализируемой реакции поверхность массивных и пленочных контактов
мого начала работы подвергается значительным изменениям [4, 5], не прекращаю-
ся и после 1000-часовой работы, и впервые была изучена детальная топография
зработки» катализатора [6].

Для иллюстрации мы приведем здесь один из электронно-микроскопических сним-
поверхности металлического палладия после проведения на нем реакции окисления
орода, продемонстрированных в докладе на Конференции по катализу в 1947 г.
Москве [2] (рис. 1).

Для наблюдения за последовательными стадиями изменения поверхности металла
н разработан метод повторной съемки реплик с одного и того же субмикроскопиче-
го участка поверхности после проведения на ней химических превращений [7].
от метод позволил установить, что при открытом ранее [8] зональном характере
работки поверхности массивных металлов под действием катализируемой реакции
с. 2) в пределах каждой зоны характер изменения структуры вполне однотипен, но
жет сильно отличаться для двух соседних зон [6] (рис. 3).

Дальнейшие опыты показали, что отдельные зоны, появляющиеся на поверхности
астинки, представляют выходы граней кристаллитов поликристаллического образ-
Это привело к выводу о разной легкости разработки при катализе граней раз-
х индексов. Этот вывод был подтвержден прямыми опытами с электронно-микро-
пическим исследованием изменения поверхности отдельных граней монокристал-
меди при нескольких каталитических реакциях [9].

Специальными систематическими опытами с прямым контролем за температурой
верхности катализатора было показано, что разработка не может быть следствием
щего или локального нагревания поверхности в атмосфере отдельных компонентов
акционной смеси [4]. К тому же заключению приводит наблюденная нами разра-
тка поверхности ряда металлов при эндотермической реакции [10] (рис. 4).

Указанные наблюдения и возможность интенсивной разработки в условиях, ис-
ючающих образование объемных твердых соединений при взаимодействии катали-
тора с реагирующей системой, привели к выводу, что в описанной группе явлений
имеем дело с особой «каталитической коррозией» [10], вызываемой богатыми энер-
ей активными промежуточными формами, появляющимися в системе при каталити-
ском процессе.

При продвинутом процессе каталитической коррозии вызванные ею изменения
верхности металла напоминают фигуры травления (рис. 5). Однако прямыми опытами
казано отсутствие прямого уноса вещества [9] при «каталитической коррозии», в
нове которой, по нашему мнению, лежит перераспределение материала рекристалли-
цией. Последняя осуществляется путем плоского ползания поверхностных атомов,
званного катализируемой реакцией. Как показано нами в работах по электронно-
икроскопическому изучению генезиса катализаторов, поверхностная миграция атомов
рает выдающуюся роль в процессах приготовления простых и нанесенных катали-
торов [11, 12] (рис. 6).

Измерения и расчеты показали, что даже при далеко зашедшей каталитической
ррозии в наших условиях абсолютная величина поверхности в зависимости от глуби-
разработки изменяется всего лишь в 3 раза [13]. На примере платины было уста-
влено, что рост каталитической активности предварительно активированных образ-
в, вызванный каталитической коррозией, соответствует наблюдаемому электронно-
икроскопическому увеличению поверхности. Значительно более сильные изменения
талитической активности, наблюдающиеся при действии гремучей смеси на платину
палладий, обусловлены захватом кислорода и могут быть получены без видимого
менения электронно-микроскопического рельефа при поглощении металлом кисло-
да в пределах ниже 1 монослоя [14].

Детальное изучение структуры показало слоистость крупных террас (рис. 1 и 7), образующихся при «каталитической коррозии», со слоями до 200 Å [15]; тем самым была опровергнута концепция Графа [16] о существовании критических размеров ступенек в 5000 Å, основанная на изучении структуры в оптическом микроскопе.

Приведенная выше краткая сводка данных отнюдь не исчерпывает полученных нами результатов. В частности, наряду с «каталитической коррозией» электронно-микроскопически была исследована перестройка поверхности металлов при адсорбции кислорода и установлен характер изменения разработки поверхности платины при окислении аммиака под влиянием введения в последнюю стабилизирующих добавок родия (рис. 8). Мы считаем, что при всяком исследовании текстуры катализаторов «каталитическая коррозия» должна приниматься во внимание и что электронно-микроскопически нам удалось наблюдать ранние стадии разрушения массивных металлических контактов при длительной работе, хорошо известного в каталитической практике [17, 18]. Мы полагаем, что это разрушение является следствием далеко зашедшей «каталитической коррозии».



Рис. 9. Электронно-микроскопический снимок ступенек, образованных при разработке платины (рис. 4 в статье Кэртона и Туркевича [1])

Как отмечалось в наших публикациях [6], изменения поверхности массивных моно- и поликристаллических контактов при каталитических реакциях успешно изучали оптическими методами Гватмей с сотрудниками [19, 20 и др.]. Однако низкая разрешающая способность световых микроскопов сильно ограничила их возможности.

В сентябрьском номере Journal de chimie physique за 1954 г. опубликована статья Кэртона и Туркевича [1]. В этой статье для одной частной системы (окисление аммиака на платине) описывается часть явлений и закономерностей, совпадающих с ранее установленными в наших работах для ряда систем (зональность разработки, выявление определенных кристаллографических плоскостей, слоистость уступов, невозможность объяснения изменения структуры термическим воздействием и др.). Кэртон и Туркевич вводят также совершенно идентичный с нашим термин «каталитическая коррозия» [10].

Поразительное сходство данных американских авторов с нашими ясно из сопоставления снимков рис. 9 и 10, взятых из их работы, с нашими снимками рис. 3, 6 и рис. 5.

Само по себе воспроизведение одними исследователями закономерностей, найденных другими, можно только приветствовать, как подтверждение реальности нового явления и правильности его интерпретации, но при этом желательно: а) упоминание о предшественниках и б) проведение работы в сравнимых условиях. К сожалению, авторы, повидимому, не знакомы с нашими работами, опубликованными в советских журналах, а также с изложением значительной части их в реферативных журналах Chem. Abstracts и Chem. Zentralbl. Не выполнено и второе условие, и поэтому количественное сопоставление результатов Кэртона и Туркевича с нашими данными невозможно, особенно из-за недостаточной определенности температурных условий в работе указанных авторов и несоответствия между увеличением электронных микрофотографий, приводимых ими в тексте, и масштабом, означенным на снимках.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
16.V.1955

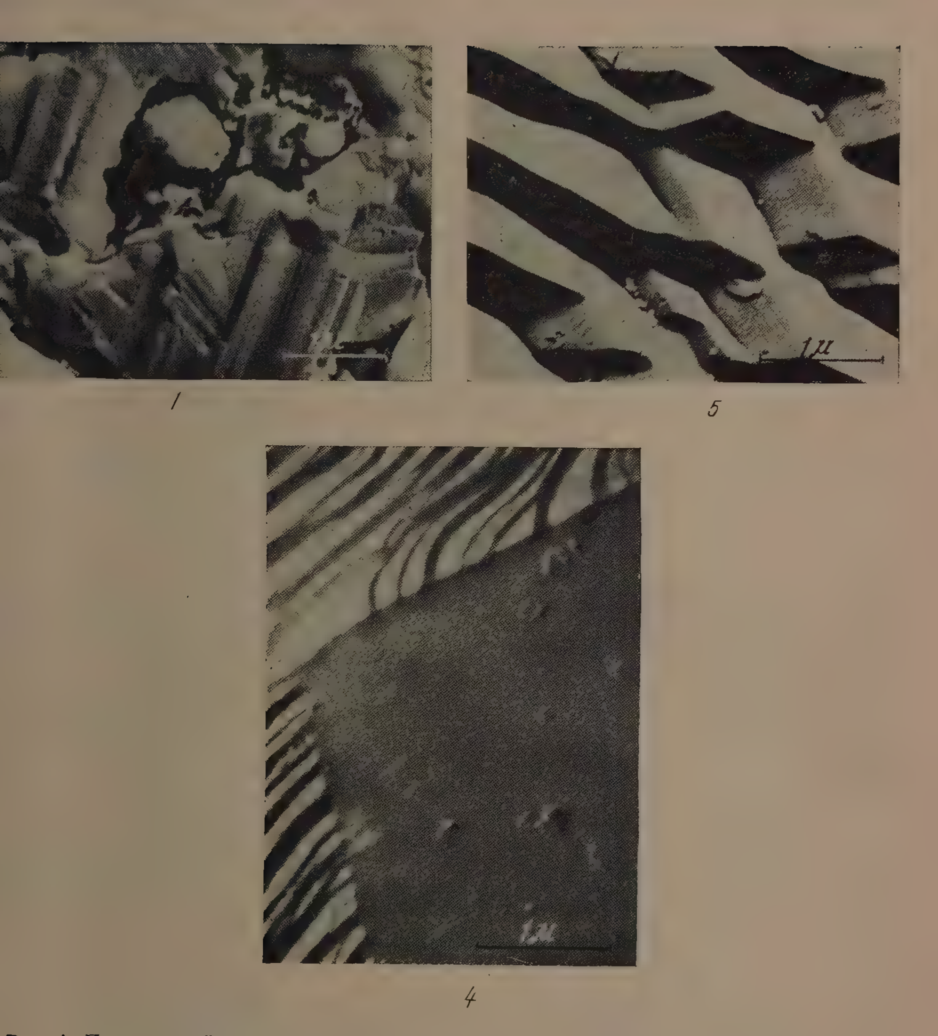


Рис. 1. Палладиевый катализатор после длительной работы при окислении водорода

Рис. 4. Поверхность гладкой платины после проведения на ней разложения аммиака при 900° С в течение 7 час.

Рис. 5. Фигуры травления, образовавшиеся на платиновом катализаторе после окисления водорода при 600° С в течение 102 час.

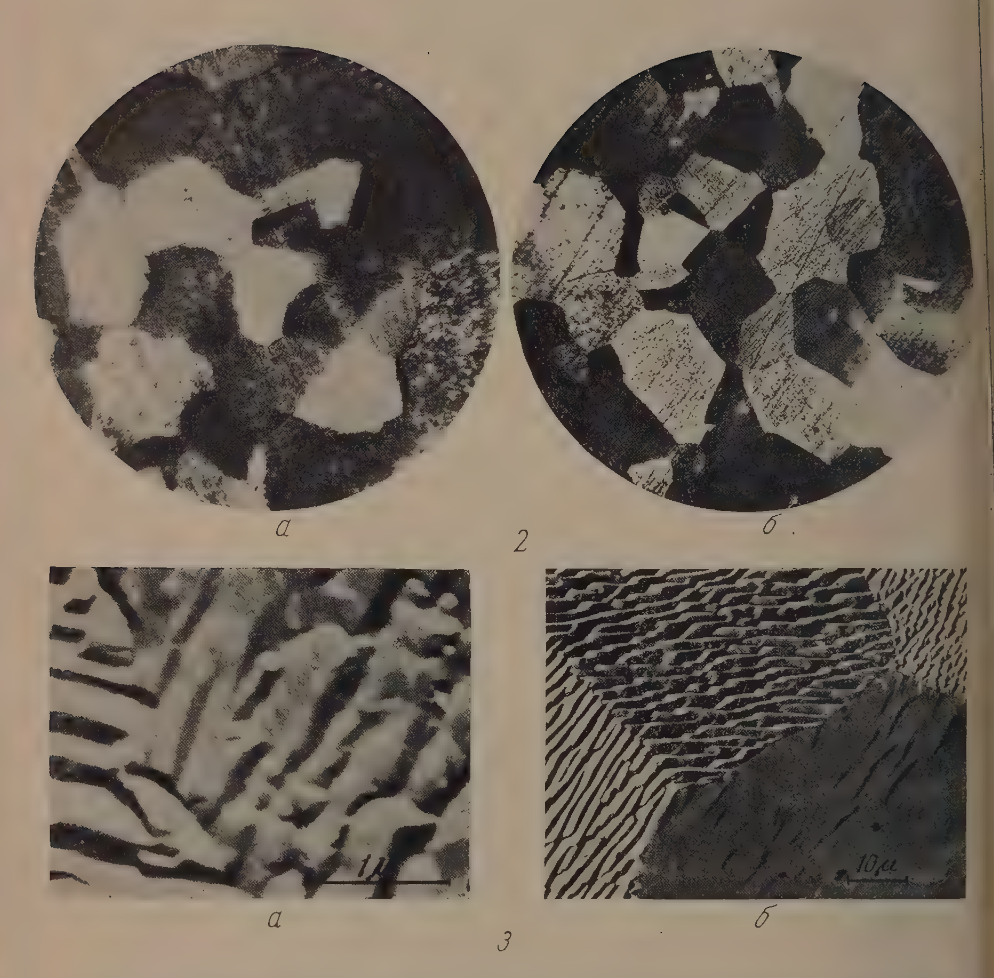


Рис. 2. Выявление структуры металла при каталитической коррозии: *а* — палладий после окисления водорода при 500° С в течение 10 час. × 260; *б* — платина после окисления аммиака при 600° С в течение 36 час. × 170

Рис. 3. Границы между различными зонами на поверхности работавшего катализатора: *а* — палладий после окисления водорода при 450° С в течение 20 час.; *б* — платина после окисления водорода при 600° С в течение 102 час.

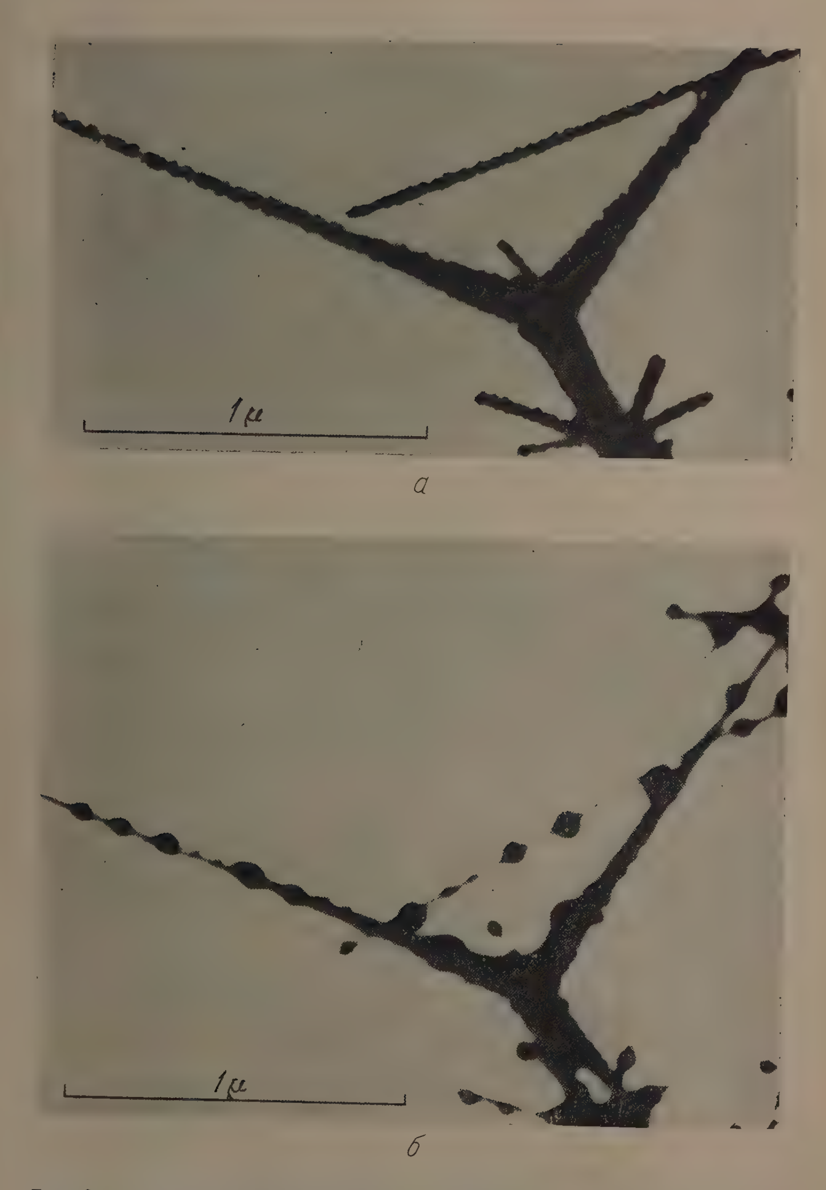


Рис. 6. Кристаллы окиси цинка с напыленным слоем золота: *а* — до нагревания; *б* — после нагревания на воздухе при 400° С в течение 1 часа

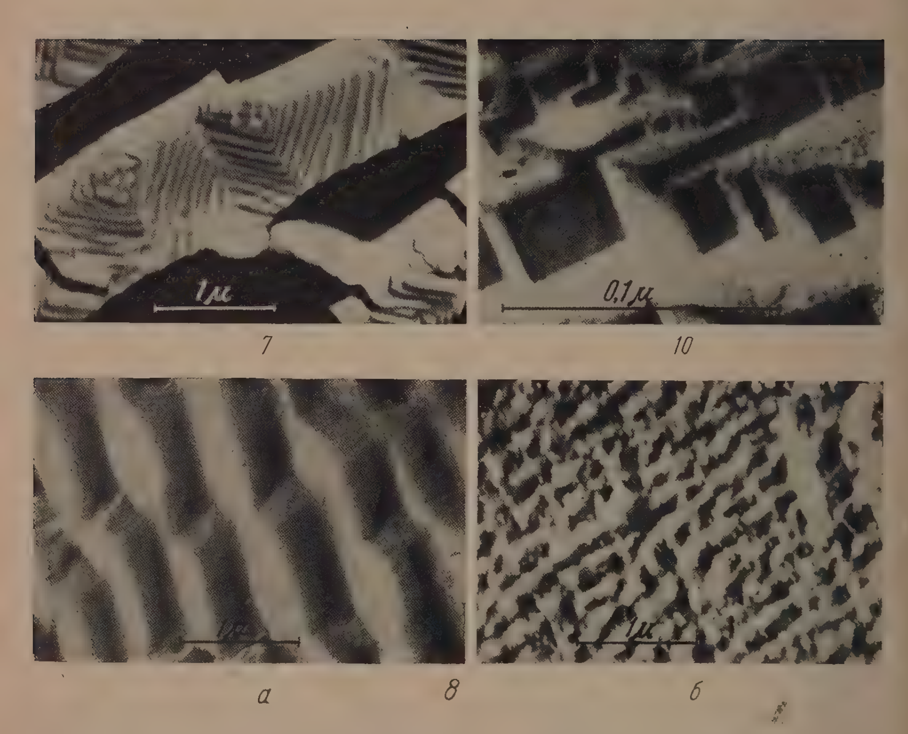


Рис. 7. Слоистость террас, образовавшихся на платине при окислении водорода в течение 440 час. при 600° С

Рис. 8. Влияние добавок родия на каталитическую коррозию платины при окислении аммиака: *а* — чистая платина после 162 час. работы при 600° С; *б* — Pt + 10% Rh после 162 час. работы при 600° С

Рис. 10. Электронно-микроскопический снимок зональной разработки платины (рис. 2 в статье Кэртона и Туркевича [1])

ЛИТЕРАТУРА

G. Carton, J. Turkevich, Journ. de chim. phys. et chim.—phys. biol., 51, 516, 1954.
А. Б. Шехтер, Доклад на Всесоюзной конференции по катализу 15.V. 1947 г. (см. Сборник «Проблемы кинетики и катализа», т. VI, М., 1949 стр. 137). См. фотографию в книге С. З. Рогинского «Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях», М., 1948, стр. 8.
С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, Журн. физ. химии, 23, 50, 1949.
С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, Журн. физ. химии, 23, 1152, 1949.
А. Б. Шехтер и И. И. Третьяков, Изв. АН СССР ОХН, № 3, 442, 1953.
И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер, ДАН, 66, 231, 1949.
А. Б. Шехтер, И. И. Третьяков, ДАН, 72, 551, 1950.
И. И. Третьяков, Канд. диссертация, И-т физ. химии АН СССР, 1954.
С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, ДАН, 91, 881, 1953.
А. Б. Шехтер, А. И. Ечеистова, И. И. Третьяков, ДАН, 68, 1069, 1949.
А. Б. Шехтер, А. И. Ечеистова, И. И. Третьяков, Изв. АН СССР ОХН, № 5, 465, 1950.
О. В. Крылов, С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, ДАН, 91, 1353, 1953.
О. В. Крылов, С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, ДАН, 88, 293, 1953.
С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, ДАН, 91, 1167, 1953.
L. Graf, Zs. Elektrochem., 48, 181, 1942.
Э. Райдил и Г. Тейлор, Катализ в теории и практике, пер. под ред. А. А. Баландина, Госхимиздат, Москва, 1935.
И. Е. Ададуров и П. Д. Диденко, Журн. прикл. химии, 7, 1339, 1934.
A. T. Gwathmey, A. F. Benton, Journ. Phys. Chem., 46, 969, 1942.
H. Leidheiser, A. T. Gwathmey, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1200 1948.

ХРОНИКА

СОВЕЩАНИЕ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ, КАТАЛИЗУ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

В период с 20 по 24 июня 1955 г. в Москве проходила работа Совещания по химической кинетике, катализу и реакционной способности.

Свыше 550 человек ученых физико-химиков, химиков-органиков и неоргаников, съехавшихся из 31 города Союза, вместе с московскими химиками приняли участие в работе этого Совещания.

Впервые основные проблемы теории химического процесса обсуждались совместно в столь большом кругу химиков, работавших ранее без достаточного творческого контакта друг с другом.

Необходимость созыва такого Совещания назрела давно. Нужно было обсудить современное состояние теории, выявить основные направления ее развития, заострить дискуссионные вопросы. Поэтому повестка дня Совещания была предопределена лишь в самой общей форме — обсуждению подлежали вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности.

Н. Н. Семенову было поручено подготовить вводный доклад, посвященный проблемам химической кинетики и реакционной способности.

В результате проведенной подготовительной работы к началу Совещания были изданы две книги: Доклад Н. Н. Семенова «О некоторых вопросах химической кинетики и реакционной способности» (1954 г.) и сборник докладов (66 докладов) участников Совещания «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности» (1955 г.).

Оргкомитет изучил представленные материалы и сформулировал шесть основных вопросов, которые объединяют все поставленные в докладах конкретные вопросы. Эти вопросы, сообщенные участникам Совещания председателем Оргкомитета В. Н. Кондратьевым в его вступительном слове при открытии Совещания, были следующие:

1. Элементарный акт химических реакций (реакции свободных атомов и радикалов, реакции ионов, взаимодействие молекул, комплексы, теория активированного комплекса).
2. Природа элементарного химического акта в связи со строением участвующих в нем частиц (реакционная способность), влияние среды.
3. Общие закономерности реакционной способности.
4. Общие кинетические закономерности гомогенных реакций, кинетика и механизм конкретных реакций.
5. Механизм каталитического действия.
6. Общие кинетические закономерности и кинетика конкретных гетерогенно-каталитических реакций.

По этим основным направлениям и развернулась дискуссия, в которой приняло участие свыше ста человек.

Ниже дается обзор выступлений участников Совещания. Естественно, что содержание докладов, опубликованных в упомянутых выше книгах, в этом обзоре не излагается.

В течение первых трех дней, с 20 по 22 июня, Совещание обсуждало доклады и вопросы, касающиеся элементарных актов химических реакций и реакционной способности соединений.

Совещание уделило большое внимание химии свободных радикалов и их роли в механизмах сложных химических превращений, в частности, в цепных реакциях. Как известно, высокая реакционная способность свободных атомов и радикалов делает эти частицы весьма распространенным типом активных промежуточных веществ. Поэтому рассмотрение основных типов радикальных реакций, вопросов активности радикалов различного строения вызвало значительный интерес у участников Совещания.

В докладах и выступлениях Л. И. Авраменко, Е. И. Тиняковой, И. А. Казарновского были сообщены новые данные по элементарным реакциям свободных атомов и радикалов с различными молекулами (реакции атомов кислорода с непредельными углеводородами; реакции свободных радикалов, содержащих серу, в процессах полимеризации; реакции свободного гидроксила и т. п.).

В выступлении В. В. Воеводского был поднят вопрос об усложнениях химии дновалентных радикалов. Обычно в простейших реакциях одновалентных радикалов обменные реакции, присоединение радикалов к кратной связи, распад радикала образованием молекулы с кратной связью и радикала) в элементарном акте затрагиваются три электрона. Однако, по всей вероятности, следует принимать во вниманиие и более сложные системы, в которых в элементарном акте взаимодействует большее исло электронов, хотя и попрежнему нечетное (пять и семь электронов). Новое представление позволяет понять многие случаи перераспределения водорода в сложных имических системах.

Новые типы элементарных процессов, повидимому, осуществляются в механизмах аких важных реакций, как крекинг углеводородов, окисление углеводородов и в друих случаях.

Р. Е. Мардалейшвили говорил об экспериментальных обоснованиях представлеия о возможности изомеризации свободных радикалов (миграция свободной валентости). Наличие этого типа элементарных реакций позволяет во многих случаях поять химизм различных сложных химических процессов, в частности реакций окисения.

Б. А. Долгоплоск выдвинул интересный тезис о влиянии поляризованности адикалов на их химические свойства.

Выступление Б. Л. Ерусалимского было посвящено рассмотрению элементарных еакций замещения, в которых свободный радикал осуществляет разрыв связи углеод — углерод, а также реакций присоединения алкильных и близких к ним радикаов по кратным связям.

В. Л. Тальрозе сообщил о работах, в которых при помощи масс-спектрометричекого метода было доказано, что молекула при столкновении со свободным радикалом роявляет отсутствие сферической симметрии. Эта же методика позволила изучить лементарные реакции ионов-радикалов. Данный тип активных частиц имеет существенное значение для процессов радиационной химии и для газовых реакций в электриеском разряде.

Много внимания уделено реакциям бирадикалов, которые несомненно играют важую роль в механизмах разветвленных цепных реакций, а также в различных реакциях рганической химии, в том числе фотохимических, как это особенно четко показано работах А. Н. Теренина.

Повидимому, следует обратить большее внимание на реакции бирадикалов, ем это делалось до сих пор.

Хотя свободные радикалы и атомы и являются высокоактивными частицами, но се же реакционная способность их различна и зависит от различных факторов, в перую очередь от строения радикалов. Поэтому С. З. Рогинский выступил с требованием имической и кинетической конкретизации «свободных валентностей». Недифференированное понятие валентных черточек на сегодняшнем этапе развития теоретичекой химии представляется уже несовместимым с тонкой дифференциацией связей, тонкими эффектами наложений и взаимных влияний отдельных групп в молеулах.

В выступлении А. Е. Шилова указывалось, что во многих работах последнего ремени проявляется тенденция к излишнему нагромождению гипотетических мехаизмов. Это обстоятельство имеет место и при рассмотрении механизмов элементарных ктов в связи со строением реагирующих частиц. Отражая неудовлетворенность таим положением дела, А. Е. Шилов высказал пожелание, чтобы особенности влияния троения реагирующих частиц выяснялись на примере тех элементарных реакций, оторые в наибольшей степени достоверны.

Высокая активность свободных атомов и радикалов в реакциях с молекулами вязана с малой энергией активации соответствующих элементарных процессов. Обычо эта величина заключена в интервале 0—10 ккал/моль, тогда как энергии активации олекулярных реакций во многих случаях достигают значений порядка половины нергий разрыва химических связей в молекулах реагирующих веществ. Неудивиельно поэтому, что на Совещании с большим интересом обсуждались границы примеимости и теоретические основания правила Поланьи, которое связывает энергию ктивации с тепловым эффектом элементарного акта.

Н. Н. Семенов подчеркнул, что для надежного определения тепловых эффектов ужны тщательно поставленные термохимические опыты. В то же время имеет место вно недостаточное развитие соответствующих исследований.

Соотношение Поланьи, по мнению Н. Д. Соколова,— это одна из основ, на котоой возможно развитие исследований в области реакционной способности веществ. то же время, как отметил Х. С. Багдасарьян, в настоящее время нет строгого теоетического вывода этого соотношения. Повидимому, правило Поланьи не соблюдатся в тех случаях, когда в радикальных реакциях участвуют молекулы, обладающие езко выраженными электронно-донорными или электронно-акцепторными свойтвами.

В. И. Веденеев высказал мнение, что, пользуясь правилом Поланьи, можно коректировать литературные данные по энергиям диссоциации химических связей.

В своем выступлении А. Д. Степухович выразил опасение, что правилу Поланьи се время будет угрожать опасность превращения в линейную интерполяционную фор-

мулу, если при помощи квантовой механики или других точных количественных методов оно не будет строго обосновано.

А. Н. Фрумкин обратил внимание, что правило Поланьи — это, по сути дела широко известное соотношение Бренстеда, которое применяется к реакциям, идущим с участием протона. В частности, ряд закономерностей в электрохимии может быть истолкован на основе применения к электрохимическим реакциям соотношения Бренстеда.

В. Н. Кондратьев во вступительном слове обратил внимание на совершенно недостаточное развитие у нас в Союзе работ по квантовой химии. О больших трудностях получения количественных решений квантово-механических задач в области химии говорил Н. Н. Семенов. Он высказался в пользу качественных выводов на основе квантово-механических представлений.

Вопросы теории активированного комплекса, дальнейшего развития и усовершенствования теории, а также критика некоторых направлений ее разработки были предметом выступлений А. В. Пальма и М. И. Темкина. Против концепции Н. Н. Семенова о преимуществах линейной структуры активированного комплекса возражал В. Н. Кондратьев. По мнению В. Н. Кондратьева, нелинейный комплекс обладает рядом преимуществ. В частности, возможна большая компенсация потерь, которые связаны с разрывом связей.

Зависимость реакционной способности радикалов от их строения и строения частиц, с которыми они реагируют, проявляется, в частности, в наличии определенных пространственных затруднений при осуществлении реакции. Эти затруднения находят отражение в стерическом факторе. Со стерическим фактором приходится считаться при расчете констант скоростей элементарных процессов. На Совещании этому вопросу было посвящено выступление А. Д. Степуховича, который показал, что методом переходного состояния можно с успехом пользоваться для расчетов стерического фактора.

Для многих органических реакций, протекающих в жидкой фазе, весьма распространенным становится представление о ионе карбония, которому приписывается активное участие в механизме реакции. В ряде случаев пользуются также представлением о тримолекулярном комплексе. По вопросу о существовании иона карбония и его роли в реакциях органической химии возникла дискуссия, в которой приняли участие С. Г. Энтелис, Е. А. Шилов, М. И. Усанович, М. И. Винник, С. З. Рогинский и другие.

Повидимому, будет выработан согласованный взгляд на истинный механизм соответствующих реакций, так как представление о тримолекулярном комплексе включает в себя более детальное представление о ионе карбония. Кинетические закономерности таких реакций, как полимеризация изобутилена, гидратация и гидрохлорирование пропилена в присутствии кислотных катализаторов, как указал М. И. Винник, очень трудно объяснить, не прибегая к представлению о ионе карбония.

Однако во многих выступлениях высказывались пожелания о непосредственных экспериментальных доказательствах существования этого промежуточного соединения.

В выступлении Н. В. Фок был поднят вопрос о необходимости разработки надежных методов определения концентраций активных частиц в жидкофазных реакциях.

М. Б. Нейман отметил, что вопрос о роли растворителя в ионных реакциях на Совещании почти не рассматривался.

В выступлении М. Г. Гоникберга было показано, что применение высокого давления для выяснения механизма химических реакций, в частности для установления роли растворителя в жидкофазных реакциях, весьма перспективно.

А. Н. Фрумкин посвятил свое выступление механизму элементарных актов взаимодействия между ионами в растворах. Он рассмотрел вопросы об электронных туннельных переходах и ускоряющем действии анионов.

Большое внимание было уделено обсуждению вопроса о роли комплексов в кинетике химических реакций.

Д. Г. Кнорре отметил, что в большинстве опубликованных работ, а также в докладах, представленных на Совещании, рассматриваются обменные реакции комплексов. В этих реакциях происходит замена одного аддендa во внутренней сфере комплекса на другой. Однако не меньшее значение имеют процессы, связанные с преобразованием аддендa во внутренней сфере комплекса. Известно, например, что кислотность молекул воды, аммиака и др. значительно усиливается при попадании этих молекул во внутреннюю сферу комплексного иона. Подобные изменения свойств молекул не могут не сказываться на кинетике соответствующих реакций.

Е. А. Шилов обосновал существенную роль молекулярного донорно-акцепторного комплекса в механизме гетеролитических реакций.

В. Ф. Гачковский указал, что в литературе появилась точка зрения, согласно которой межмолекулярное взаимодействие в некоторых случаях осуществляется путем перехода атома кислорода в положительное ионизованное трехвалентное состояние. Существование атома кислорода в таком состоянии, повидимому, проявляется в спектральных свойствах молекул фталоцианина магния и хлорофилла. Было обнаружено образование весьма реакционноспособных комплексов адсорбированного фталоцианина магния со многими молекулами (кислородом, хлором, иодом).

Влияние комплексообразования на реакционную способность связанных молекул подчеркнул А. А. Гринберг. Оказывается, что внутри комплекса может осуществляться омыление даже таких устойчивых соединений, как жирные амины.

Г. А. Шагисултанова сообщила некоторые результаты изучения изотопного обмена в бромплатинате калия, причем была установлена зависимость реакционной способности растворенного вещества от времени нахождения его в растворе.

О роли промежуточных стабильных молекулярных комплексов в химической кинетике говорил В. В. Воеводский. Значение комплексных соединений в каталитических реакциях в связи с ионным механизмом полимеризации было предметом выступления А. Л. Клебанского.

Выступая по вопросу об активности комплексов, В. Н. Кондратьев указал, что следует отличать заряженные комплексы от нейтральных. По всей вероятности, заряженные комплексы благодаря действию кулоновских сил должны быть более реакционноспособными. Не исключена возможность, что именно вследствие образования заряженных комплексов реакции в растворах идут иначе, чем в газовой фазе, где заряженные комплексы не образуются.

Во вступительном слове В. Н. Кондратьева и в выступлении Л. И. Авраменко говорилось о совершенно недостаточном развертывании работ в области теоретического и экспериментального изучения элементарных процессов. В. Н. Кондратьев считает, что в имеющихся исследованиях не уделяется должного внимания количественной характеристике элементарных процессов, в первую очередь определению констант скоростей. Л. И. Авраменко говорил о том, что мало фактов получается упорным трудом экспериментаторов и слишком много обсуждается надуманных гипотетических механизмов.

В выступлениях многих участников прозвучало требование комплексного использования различных современных физических и физико-химических методов для изучения элементарных процессов и механизма химических реакций. Среди этих методов были названы: кинетический метод, метод меченых атомов, радиоспектроскопия, метод магнитного резонанса, масс-спектроскопия и другие.

Интересно, что при обсуждении вопросов об элементарных химических процессах неожиданно возникла дискуссия по понятию, которое казалось вообще не дискуссионным. Речь шла о том, что следует понимать под термином механизм химической реакции. А. И. Бродский поставил вопрос: следует ли называть механизмом реакции совокупность всех элементарных стадий с полной их количественной характеристикой, или сведения о последовательности образования продуктов в сложных реакциях и о макроскопических стадиях также объединяются этим понятием? Принятие первой точки зрения сильнейшим образом суживает круг процессов, относительно которых можно говорить о каком-либо познании их механизма. Достаточно вспомнить хорошо изученную реакцию окисления водорода, чтобы увидеть, что и в этом случае мы еще не все знаем об элементарных ее стадиях. Для широких кругов химиков понятие механизм реакции связывается с получением сведений о том, какими путями осуществляется тот или иной процесс химического превращения. Степень детализации при этом может быть, естественно, разной в зависимости от уровня возможностей эксперимента.

В этой связи А. И. Бродский пропагандировал метод меченых атомов, который позволяет получить сведения о последовательности образования продуктов. Повидимому, необходимо внести большую ясность в понятие «механизм реакции». В противном случае это понятие может стать применимым лишь к весьма ограниченному кругу исследований. Такие опасения были высказаны на Совещании в ряде выступлений.

Во вступительном слове В. Н. Кондратьев сказал, что понятие «реакционная способность» должно перестать быть качественным понятием. На основе квантовой механики, используя представления электронной теории и теории валентностей, необходимо давать количественную кинетическую характеристику реакционной способности, т. е. константу скорости.

В выступлении А. И. Шатенштейна было подчеркнуто большое значение, которое приобрели в последние годы изотопы, как средство изучения реакционной способности. При применении сильных кислот и сильных оснований для изучения водородного обмена происходит обмен водорода в C—H связях многих органических веществ. Естественно, что для органических реакций наиболее существенны данные по обмену водорода, связанного с атомами углерода. А. И. Шатенштейн обратил внимание, что водородная связь играет роль в изотопном обмене водорода. Он связал это обстоятельство с общим вопросом о роли водородных связей в кинетике химических реакций, который был поставлен в докладе Д. Г. Кнорре и Н. М. Эмануэля.

Интересно, что исследование водородного обмена в неводных растворителях открыло новые перспективы в области получения полностью и частично дейтерированных соединений.

О реакциях изотопного обмена говорил также Я. М. Варшавский.

В докладе С. С. Васильева был изложен вывод уравнений кинетики цепных реакций, позволивший обнаружить особенности кинетических кривых в начальные моменты времени. С. С. Васильев критиковал возможность применения расчетной схемы Н. Н. Семенова к общему случаю цепного процесса.

М.М. Шемякин остановился в своем выступлении на вопросе таутомерии и двойственной реакционной способности, которому был посвящен доклад А. Н. Несмеянова и М. И. Кабачника. Указав, что данные понятия сформулированы четко, М. М. Шемякин говорит о трудностях, которые возникают при применении этих представлений к конкретным реакциям. В настоящее время еще трудно решать этот вопрос теоретически, и требуется экспериментально выяснить, какие типы соединений и в каких условиях способны к таутомерным превращениям, а в каких случаях проявляется двойственная (множественная) реакционная способность. Следует помнить, что в обоих случаях существенную роль играет природа реакционной среды и реагентов.

В выступлении М.И. Кабачника говорилось о том, что под двойственной реакционной способностью авторы доклада понимают хорошо известные в органической химии явления, при которых происходит образование двух рядов производных, соответствующих двум изомерным формам.

В ряде выступлений говорилось о полезности для химической кинетики и органической химии понятия переноса реакционного центра.

С возражениями против представлений А. Н. Несмеянова и М. И. Кабачника по поводу явлений двойственной реакционной способности и таутомерии, а также по поводу переноса реакционного центра, выступил М. И. Батуев.

Е. А. Шилов расценивает работу Н. А. Несмеянова и М. И. Кабачника как попытку дать теорию реакционной способности, не прибегая к анализу детального механизма органических реакций, однако было бы лучше отправляться от конкретных представлений о механизме.

А. А. Петров выдвинул требование к физико-химикам по поводу теоретического обоснования органических реакций. В конкретной части своего выступления он указал, что реакции присоединения галоидов и подобных соединений к сопряженным системам не могут рассматриваться как ионные процессы, хотя это делают многие исследователи. Скорее, это — реакции между поляризованными молекулами. Существенное влияние на протекание таких реакций оказывают пространственные факторы.

А. Д. Петров говорил о влиянии сопряжения простых связей на реакционную способность органических соединений.

П. В. Зимаков отметил, что искажение валентных углов для атомов в молекулах должно иметь следствием изменение их валентных состояний и реакционной способности. Эту идею он иллюстрировал, рассматривая особенности химического поведения окиси этилена и циклопропана.

И. П. Цукерваник обратил внимание на необходимость изучения всех побочных продуктов любого органического синтеза, так как без этого мы не сможем выяснить истинный механизм изучаемого процесса.

В своем выступлении Г. В. Челинцев сказал, что, по его мнению, это совещание не имеет солидной базы, так как вопросы химического строения, поставленные на Совещании по теории химического строения, остались нерешенными.

О проблеме химической связи говорил также В. З. Алексеев.

В выступлении Г. В. Быкова была подчеркнута мысль о необходимости связывать изучение реакционной способности с изучением химического строения.

Н. Н. Семенов отметил, что возникшая дискуссия по вопросам строения молекул и «теории резонанса» находится вне программы Совещания.

Два заседания (утреннее и вечернее) 23 июня были посвящены обсуждению докладов и вопросов, касающихся кинетических характеристик и механизма гомогенных реакций.

Н. Н. Семенов предложил классифицировать химические реакции по следующим основным типам: радикальные, молекулярно-радикальные, ионные, молекулярно-ионные, молекулярные.

В связи с этим большое значение приобретает вопрос о конкуренции различных механизмов в конкретных химических процессах. Этот вопрос был предметом многих высказываний. Так, Г. Б. Сергеев указал, что часто идентификация активных центров той или иной цепной реакции и доказательство того, что реакция является цепной, представляются весьма затруднительными. Однако можно привести примеры, когда кинетические закономерности позволяют однозначно определить тип реакции и выяснить влияние строения на реакцию. Этот тезис иллюстрировался данными по распаду бромистых алкилов.

В связи с вопросом о конкуренции цепных, ионных и радикальных реакций В. В. Моисеев говорил о реакциях диенового синтеза.

С. З. Рогинский считает, что предложенные Н. Н. Семеновым шесть типов реакций не исчерпывают всех возможностей, реализующихся в действительности.

Большое выступление Я. К. Сыркина было посвящено вопросу о недооценке молекулярных реакций в химической кинетике. Идея о том, что радикальные реакции всегда выгоднее молекулярных, по его мнению — предвзятая. При помощи «набора» радикалов можно объяснить любые особенности сложной реакции. Докладчик считает, что необходимо пересмотреть вопрос об активированных комплексах в тех случаях, когда реагируют молекулы, и требует пересмотра понятия донорно-акцепторной связи. Он обращает внимание на факты снижения энергии активации в случаях, когда рвется слабая связь и возникает более прочная (реакция идет с большим тепловым эффектом, термохимия «помогает» кинетике). По мнению Я. К. Сыркина, школа Ингольда

лоупотребляет термином «атака». Эта школа придает решающее значение месту, где олжна образоваться новая связь, что неверно, так как на энергии активации больше казывается рвущаяся связь, нежели образующаяся.

О связи кинетических и термодинамических характеристик химических реакций оворил В. А. Тулупов.

Весьма интересным оказалось обсуждение вопроса о ионных реакциях. Д. Н. Курсанов поднял вопрос о необходимости уточнения понятия ионных реакций. Химики-рганики иногда понимают этот класс реакций в расширительном смысле. К ионным еакциям часто относится значительная группа гетеролитических реакций. Так, апример, реакции электрофильного замещения в ароматической системе часто классифицируются как ионные процессы, хотя они идут без образования индивидуальных онов через активированный комплекс. Механизмы реакций в жидкой фазе изучены лабее, чем в газовой. Д. Н. Курсанов также остановился на вопросе о ионе карбония.)н считает, что ион карбония весьма существенен для понимания таких важных реак-.ий, как вагнеровская перегруппировка, пинаколиновая, ретропинаколиновая и друие перегруппировки органической химии. По мнению Д. Н. Курсанова, согласие актического материала с представлением о ионе карбония является важным химичеким доказательством его существования.

Уточнения понятия «ионные реакции» требовала в своем выступлении также I. В. Сапожникова. Она возражала против механического переноса данных о азовых реакциях на кинетику реакции в растворах.

Следует также отметить обсуждавшиеся на Совещании вопросы общности механизмов ионных реакций в растворах и механизмов электрохимических процессов. Хотя епосредственный перенос представлений гомогенной газовой кинетики на область еакции в растворах далеко не всегда возможен, все же нельзя не отметить наличия нтересных аналогий. Подобно тому как в кинетике газовых реакций известны случаи ерехода активных центров, образующихся на поверхности сосуда, в объем, так и электрохимических процессах имеет место переход активных центров с поверхности лектрода в объем раствора.

Во вступительном слове В. Н. Кондратьева было высказано соображение по поводу того, что кинетический метод зачастую понимается в ограничительном смысле. Весьма часто экспериментатор ограничивается снятием кинетических кривых для конечных продуктов и лишь изредка для промежуточных.

Однако, несмотря на справедливость этого замечания, все же не следует пренебрегать таким важнейшим начальным этапом кинетического изучения реакции, каким является снятие кинетических кривых.

С. З. Рогинский справедливо выразил сожаление по поводу того, что на Совещании слабо рассматриваются реакции неорганической химии. В неорганической химии сть большой материал, касающийся проблемы связи между строением и реакционной пособностью. Недостатком Совещания также является отсутствие обсуждения проблем топохимических реакций. С. З. Рогинский обратил внимание на распространенность ионных механизмов в неорганической химии.

В этом же выступлении С. З. Рогинский высказал мысль о том, что в химической кинетике имеет место гипертрофия математических работ и, наоборот, недостаточный объем экспериментально-измерительных работ. Если вторая половина тезиса не вызывает сомнений и действительно необходимо резко увеличить объем экспериментальных исследований, то вопрос о преобладании расчетно-математических работ явился несколько неожиданным. Действительно, в последние годы математические работы в кинетике появлялись не столь уже часто. В то же время нужда в количественных теориях и расчетных формулах очень велика.

Поэтому участники Совещания с интересом выслушали Ю. С. Саясова, который говорил о математических методах решения систем кинетических уравнений, дающих макроскопическое описание кинетики соответствующих реакций. Ю. С. Саясов подробно остановился на методе квазистационарных концентраций Семенова — Боденштейна. Как известно, метод Боденштейна заключается в приравнивании нулю производных от концентраций всех активных центров сложной реакции. Н. Н. Семенов обобщил этот метод также на случай нестационарных процессов тем, что принял производную от концентрации наиболее медленно реагирующего центра не равной нулю. Этот метод позволяет сильно упрощать системы нелинейных кинетических уравнений, описывающих полный ход цепных реакций во времени с учетом выгорания исходных веществ. В математическом отношении такие упрощения системы кинетических уравнений и характер получающихся при этом приближений не всегда очевидны. Однако, как оказалось, характер приближений может быть проанализирован на основе общей теории систем обыкновенных дифференциальных уравнений с малым параметром при производных. Выяснилось, что метод применим к подавляющему большинству цепных реакций. Существуют лишь весьма немногие специальные случаи, когда метод не применим. Ю. С. Саясов указал на громоздкость математического аппарата, которым пользуется С. С. Васильев.

С. С. Васильев выступил с ответом на критику.

Выступление И. Ф. Бахаревой было посвящено приближенным способам решения систем нелинейных дифференциальных уравнений кинетики химических реакций.

Совещание показало, что необходимо развивать в более широком плане матема-

тические теории химической кинетики и работать над уточнением решений систе[м] кинетических уравнений. Хотя Оргкомитет Совещания и принял решение н[е] обсуждать вопросы макрокинетики, т. е. закономерности протекания химически[х] процессов в реальных условиях, осложненных диффузией реагирующих веществ [и] теплопередачей, все же это решение нельзя не признать недостатком в работе Совеща[-] ния. Об этом недостатке говорила Л. И. Комарова.

К числу несомненных недостатков в работе Совещания следует также отнест[и] отсутствие докладов и обсуждения проблем горения в связи с химической кинетикой[.] И хотя Оргкомитет также сознательно не вынес этот вопрос на обсуждение ввиду пе[-] регрузки Совещания другими теоретическими вопросами, об этом недостатке говорил[и] многие участники Совещания. Так, А. С. Соколик подчеркнул необходимость более де[-] тального рассмотрения вопроса о низкотемпературном и высокотемпературном окис[-] лении углеводородов и холодном пламени. Необходимо создать теорию пламен, свя[-] занных с цепными реакциями. Советская наука имеет большие заслуги в области соз[-] дания теории процессов горения, но сейчас фронт работ в области горения в связ[и] с химической кинетикой у нас сузился.

А. И. Розловский посвятил свое выступление теории нормального распростра[-] нения горячих пламен. Изучение нормальных скоростей распространения пламен[и] является мощным средством изучения кинетики высокотемпературных процессов[.] Сейчас это направление работ, успешно развивавшихся Я. Б. Зельдовичем и Д. А[.] Франк-Каменецким, практически забыто.

В. Я. Штерном были приведены данные о том, что холоднопламенная вспышка при окислении углеводородов является побочным процессом, накладывающимся на основной процесс окисления.

В выступлении Н. М. Эмануэля было сказано о том, что основная проблема хи[-] мической кинетики — это проблема управления процессом химического превращения[.] В то же время на Совещании совершенно недостаточно было показано, каким образом на основе знания детального механизма реакций решаются задачи управления реак[-] цией. Н. М. Эмануэль обратил внимание, что во многих сложных реакциях, в том чис[-] ле в цепных, наряду с элементарными процессами отчетливо выступают макроско[-] пические стадии — совокупности элементарных реакций. Эти стадии бывают последо[-] вательными — разделяющимися во времени, параллельными — независимыми и сопряженными. Поэтому для эффективного управления процессом нужно воздейст[-] вовать на процесс по его ходу, на разные макроскопические стадии, т. е. изменять условия по мере протекания реакции (менять температуру, давление, состав смеси, вводить или удалять катализаторы, удалять те или иные продукты реакции, воздей[-] ствовать или прекращать воздействие света, проникающего излучения и т. п.). В вы[-] ступлении были приведены примеры, иллюстрирующие эффективность воздействий на процесс по его ходу, основанные на представлении о макроскопических стадиях. В ряде случаев это представление по-новому позволяет рассматривать вопросы гомоген[-] ного положительного и отрицательного катализа, вопросы о предельных выходах продуктов в сложных реакциях и другие важные вопросы химической кинетики. Была подчеркнута мысль о том, что весьма часто начальный период цепных реакций играет особую роль в развитии процесса.

Выступление А. С. Шевлякова было посвящено макроскопическим стадиям при полимеризации хлористого винила в водной среде. Им также были отмечены особен[-] ности инициирования в виде существования начальной макроскопической стадии. Последовательность стадий была зарегистрирована путем измерения интенсивности тепловыделения. В отличие от окислительных реакций, о которых шла речь в докладе и выступлении Н. М. Эмануэля, в данном случае имеет место более сложная система, и могут проявляться факторы изменения физического состояния (изменение раствори[-] мости, изменение внутренней вязкости полимерных макромолекул, фактор обращения фаз коллоидной системы и т. п.).

Н. С. Ениколопов подчеркнул, что в кинетике цепных реакций уделялось мало внимания изучению влияния и роли промежуточных веществ и конечных веществ на реакцию. Эти вопросы приобретают важную роль в связи с существованием в механиз[-] мах цепных реакций макроскопических стадий. В частности, Н. С. Ениколопов напом[-] нил, что теория «вырожденных разветвлений», предложенная Н. Н. Семеновым для объяснения медленного самоускорения цепных реакций окисления углеводородов, разрабатывается недостаточно. В то же время, как показал Н. С. Ениколопов, при помощи этой теории при ее дальнейшем развитии могут быть объяснены многие опыт[-] ные факты.

О макроскопических стадиях и особой роли начального периода при превраще[-] ниях хлористых алкилов (на примере взаимодействия хлористого изопропила с наф[-] талином) говорил Б. А. Кренцель. Он подчеркнул также необходимость исследований в области сопряженного гомогенного катализа.

Кинетические особенности, характерные для цепных реакций, включающих в своем механизме макроскопические стадии, были отмечены К. А. Корневым для процесса хлорирования фенетола дихлорбензолсульфонамидом в дихлорэтане в при[-] сутствии в качестве инициатора диазоаминобензола. К. А. Корнев говорил также о своеобразной природе предельных выходов продуктов в этой реакции и о механизме инициирующего действия в цепных реакциях.

К. С. Минскер рассмотрел начальный период полимеризации хлористого винила роль кислорода в этом периоде. Молекулярный кислород оказывает неодинаковое ействие на реакцию полимеризации различных мономеров. Это действие зависит химической природы мономеров и условий проведения процесса.

В выступлении И. В. Березина был поднят вопрос о необходимости изучения кинетического поведения молекулярных промежуточных веществ в цепных реакциях. иллюстрировал свою мысль примерами выяснения основных путей превращения лекулярных промежуточных веществ при окислении жидких углеводородов. Эти следования проводились с применением радиоуглерода C^{14}.

М. Б. Нейман остановился на кинетическом методе применения меченых атомов. от метод ликвидирует противопоставления метода меченых атомов кинетическому тоду. Метод позволяет делать выводы не только о макроскопических стадиях, но и скоростях отдельных элементарных процессов.

Б. В. Ерофеев, рассматривая вопрос о механизме катализа процессов окисления жидкой фазе солями катионов переменной валентности, подчеркнул, что, строго воря, мы имеем здесь дело не с катализом, а с химической индукцией.

Этот тезис развивается также в работах В. К. Цысковского, а также Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэля. Действительно, при окислении жид х углеводородов наблюдается начальная макроскопическая стадия валентных евращений катализатора, которая заканчивается выпадением катализатора в осак. Между тем, несмотря на резкое уменьшение контакта субстрата с катализируюим веществом, на кинетических кривых не регистрируется соответствующего заторживания процесса. Более того, не происходит существенных изменений па всех нкциях (кроме перекисей) даже при полном удалении осадка катализатора из стемы. Таким образом роль катализатора в основном сводится к участию в начальной кроскопической стадии, после чего он делается ненужным для дальнейшего развия процесса по катализированному режиму. Следовательно, рассматривая процесс целом, мы имеем дело не с катализом, а с индукцией. О решающей роли начальной акроскопической стадии валентных превращений катализатора говорил также Е. Т. енисов. Им были сделаны интересные наблюдения, касающиеся роли различных алентных состояний в ходе начальной макроскопической стадии.

Не вполне понятным поэтому прозвучало выступление Н. И. Мицкевича, который ряду с сообщением интересного конкретного материала по действию катионов переменной валентности в реакциях окисления настаивал на приоритете по постановке опроса о том, что в этих процессах мы имеем дело с индукцией, а не с катализом.

Повидимому, в вопросах химической индукции и гомогенного катализа следует ести строгую терминологическую определенность, соответствующую современному ровню наших знаний. Действительно, термин «катализатор» сейчас слишком часто потребляется при рассмотрении случаев явной химической индукции.

В. Н. Кондратьев, а также Д. В. Сокольский и другие говорили о том, что область омогенных реакций тесно переплетается с областью гетерогенного катализа и что меет место искусственное разделение этих двух областей. Особенно отчетливо это ходство иллюстрируется существованием обширной группы гомогенно-гетерогенных роцессов. Многие химические процессы имеют гомогенные и гетерогенные составляюие. Иногда такое переплетение гомогенных и гетерогенных процессов проявляется весьма демонстративной форме: такова, например, изученная А. А. Ковальским реакия восстановления сернистого газа окисью углерода. Эта реакция лишь инициируется гетерогенным катализатором, а в главной своей части протекает в объеме по цепому механизму. Многие гомогенно-гетерогенные процессы изучаются М. В. Поляковым. Д. В. Сокольский подчеркнул, что сходство гетерогенно-каталитических и гомоенно-каталитических реакций может быть хорошо проанализировано на процессах ереноса водорода.

Интересным является новое направление в области изучения кислотного гетерогенного катализа в тонких пленках кислот, которое развивается в работах Н. М. Чирова с сотрудниками. По сути дела, по своему механизму эти процессы относятся к области гомогенных реакций в растворах. В механизмах этих реакций (образование изопропилового спирта, гидратация пропилена, гидрохлорирование пропилена, полимеризация изобутилена) существенная роль отводится ионам карбония.

В своем выступлении Г. П. Миклухин обратил внимание на тот факт, что на Совещании слабо представлены и недостаточно обсуждаются вопросы фотохимии.

В этом же направлении выступал А. А. Красновский, который подчеркнул, что фотохимия представляет собой мощный метод изучения механизмов сложных процессов. При фотохимическом воздействии подводятся определенные порции энергии, а удобные спектральные методы позволяют получать точную информацию о судьбе возбужденной молекулы и ее элементарных превращениях. А. А. Красновский рассмотрел вопрос о фотопереносе электрона при поглощении света, в результате чего образуются ионы и свободные радикалы. Этот интересный вопрос поднят также в докладе Б. Я. Даина.

Согласно теории А. Н. Теренина, под влиянием света возбужденная молекула может переходить в длительно живущее метастабильное триплетное, бирадикальное состояние. Роль бирадикалов во многих органических процессах весьма существенна. Вопрос о природе фотохимического акта при сенсибилизированных реакциях окисле-

ния подробно рассмотрен в докладе А. Н. Теренина. А. А. Красновский подчеркну что большой интерес представляет изучение реакций, идущих с «запасани энергии света в продуктах реакции. Эти реакции моделируют процесс фотосинтеза. основе модельных окислительно-восстановительных реакций, идущих с «запасание энергии видимого света, поглощаемого пигментом — сенсибилизатором, лежит реакц обратимого фотохимического восстановления порфириновых пигментов и их прои водных. Как сообщил В. Б. Евстигнеев, при изучении фотохимии хлорофилла и др гих пигментов удалось обнаружить весьма лабильное промежуточное соединен хлорофилла, обладающее свойством иона-радикала.

Об окислении углеводородов говорили И. В. Березин, Б. В. Суворов, В. Я. Штер и другие. Много внимания было уделено рассмотрению реакций перекисного радика и молекулярных промежуточных перекисных соединений.

Б. А. Долгоплоск возражал Н. Н. Семенову в том, что ингибирующее де ствие при торможении процессов окисления связано с разрушением промежут ных перекисей.

О процессах полимеризации говорилось в выступлениях Е. И. Тиняковой которая рассмотрела роль свободных радикалов, содержащих серу, в связи с проце сом вулканизации.

В. И. Иванов подчеркнул, что разработка химии полисахаридов ведется недо статочными силами, вследствие чего намечается определенное отставание в это области органической химии.

В выступлениях М. С. Немцова, М. И. Усановича, М. М. Шемякина, С. Н. Да нилова и других обсуждался механизм реакции Канниццаро.

Последний день работы Совещания, 24 июня, был посвящен обсуждению вопро сов механизма каталитического действия и кинетики реакций гетерогенного катализа.

Во вступительном слове В. В. Воеводский охарактеризовал содержание докладов представленных для обсуждения на Совещании. Он отметил, что основные вопрос учения о катализе все еще не решены — среди них важнейший о природе ка талитического действия. Далее В. В. Воеводский подчеркнул сходство между гомоген ными и гетерогенными реакциями. Он говорил также о легкости образования свобод ных валентностей на катализаторе и возможности осуществления гетерогенных цеп ных реакций.

А. А. Баландин говорил о том, что наблюдается сближение различных точек зре ния на катализ. Для того чтобы построить будущую теорию подбора катализаторов, — сказал А. А. Баландин, — необходимо учесть и использовать все рациональные момен ты, которые имеются во всех ныне существующих теориях катализа. Теория химиче ского строения является обязательным фундаментом при построении теории подбо ра катализаторов.

Так же, как в первый день работы Совещания, возникла дискуссия о поня тии «механизм реакции», так и в последний день в дискуссионной форме был под нят вопрос о понятии «катализ» С. Ю. Еловичем, который подчеркнул роль фи зической формы движения материи в катализе. В. Н. Кондратьев, поддержав этот тезис, предостерег, однако, от сведения химического движения к физической форме движения.

Наибольшую дискуссию вызвали положения, выдвинутые в докладе В. В. Воевод ского, Ф. Ф. Волькенштейна и Н. Н. Семенова, касающиеся роли свободных валент ностей в гетерогенном катализе.

В. А. Ройтер, соглашаясь с существованием на поверхности свободных радикалов, выразил сомнение в возможности развития гетерогенных цепных процессов на поверх ности катализаторов.

В выступлении С. З. Рогинского была высказана точка зрения, согласно которой не следует в полной мере переносить представления гомогенной кинетики на область гетерогенного катализа. На этом пути возможны значительные трудности и неудачи. С. З. Рогинский указал, что в теории катализа часто отождествляли атом на поверх ности с активным центром реакции. Однако, например, прямые опыты показали, что свободные атомы, посаженные на поверхность, утрачивали свою химическую актив ность. Очень важно знать, каково электрическое состояние молекулы на поверхности. Оказывается, что во многих случаях атомы у молекулы на поверхности заряжены, причем иногда заряд соответствует свободным ионам, а иногда наблюдается сильная поляризация. Отсюда возникает тенденция к сближению теории катализа с теорией электрохимических процессов. С. З. Рогинский подчеркнул также, что протекание сложных каталитических реакций трудно объяснить, если не принимать во внимание отмечаемое теорией А. А. Баландина соответствие геометрии катализатора и молекул реагирующих веществ.

Примером электрохимического механизма в гетерогенном катализе, как указал М. И. Темкин, является используемый в технике процесс каталитического окисления сероводорода на поверхности угля.

Понятие «свободной валентности» на поверхности катализатора было предметом выступления Ф. Ф. Волькенштейна. Он говорил о том, что необходимо раскрыть фи зическую природу валентной черточки, выяснить свойства «свободных валентностей, механизм их возникновения и исчезновения, выяснить, чем определяется их поверх ностная концентрация. Ф. Ф. Волькенштейн сделал попытку для отдельных слу-

[ка]к проиллюстрировать физическую природу свободных валентностей на поверхности [кат]ализатора.

Как указал В. Л. Бонч-Бруевич, современная электронная теория адсорбции и ка[тал]иза пока развивается в основном применительно к полупроводниковым адсорбен[там] и катализаторам, и в этих случаях уже достигнуто полуколичественное сравнение [с о]пытом. Однако дело обстоит сложнее со случаями катализа на металлах. Здесь также [сто]ит задача выяснения природы свободной валентности на поверхности металла. [Кат]ализ металлами представляет значительный практический интерес.

В выступлении Д. В. Сокольского была высказана мысль, что на поверхности [кат]ализатора действует сумма свободных валентностей, определенным образом рас[пол]оженных в пространстве. Поэтому при создании теории необходимо учитывать [воз]можность группировки свободных валентностей на поверхности катализатора.

Г. К. Боресков отметил, что в цепной теории гетерогенного катализа сделана [поп]ытка ответить на вопрос, почему при гетерогенном катализе при прочных взаимо[дей]ствиях реагирующих веществ с катализатором имеют место высокие скорости [реа]кции. Он поставил вопрос о необходимости развертывания экспериментальных [исс]ледований для выяснения характера промежуточных взаимодействий. Г. К. Борес[ков] обратил внимание, что наметилось дальнейшее развитие мультиплетной теории [кат]ализа А. А. Баландина — четко сформулированы условия взаимодействия [мол]екул реагирующих веществ с катализатором, дана более совершенная схема дуб[лет]ных процессов.

В выступлении Я. Т. Эйдуса было показано, что во многих случаях протекание [реа]кций гетерогенного катализа трудно объяснить без допущения существования [рад]икалов на поверхности катализатора.

О. М. Полторак считает, что рассматриваемый в докладе идеальный кристалл [пол]упроводника, вопреки утверждению авторов, не является каталитически активным, [док]азательство значительного увеличения числа активных центров при адсорбции [нео]днозначно.

Ю. А. Колбановский указал, что при анализе механизма элементарных актов [в г]етерогенном катализе мало внимания было уделено участию в этих процессах ио[нов]-радикалов. В то же время следует иметь в виду некоторые возможности образова[ни]я ионов-радикалов.

В выступлении Г. А. Рудакова было указано, что на Совещании мало внимания [бы]ло уделено кислотному гетерогенному катализу. Например, вовсе не обсуждался [кат]ализ на алюмосиликатных катализаторах, хотя он широко используется в практи[ке]. Г. А. Рудаков привел доводы против чрезмерной тенденции к тому, чтобы поста[ви]ть знак равенства между гомогенным и гетерогенным катализом.

На примере реакций каталитического восстановления ароматических нитросоеди[не]ний В. П. Шмонина показала, что в гетерогенном катализе присутствие в молекуле [сп]ецифических групп атомов, так же как и в гомогенных процессах, существенно влия[ет] на реакционную способность соединений. Однако в гетерогенном катализе природа [гр]уппы не всегда предопределяет эффект, который будет оказан на скорость реакции. [Та]к, например, введение одной и той же группы атомов в молекулу может как замед[ли]ть, так и ускорить реакцию в зависимости от природы взятого катализатора и усло[ви]й проведения реакции.

Кроме уже упоминавшихся выступлений о механизмах и кинетике конкретных [пр]оцессов говорили В. А. Тулупов (о гидрировании гетероциклических соединений), [Г.] Д. Любарский (о кинетике дегидрогенизации бутана) и другие.

В заключительной части последнего вечернего заседания 24 июня, которым [за]кончилась работа Совещания, имел место ряд выступлений итогового харак[те]ра.

Н. Н. Семенов указал, что Совещание имело ряд минусов: дискуссия не была в [до]лжной мере подготовлена, из-за обилия вопросов их нельзя было обсудить до конца. [Од]нако выявился и ряд положительных моментов: Совещание подготовило широкое [об]щение физико-химиков, химиков-органиков и неоргаников, которое необходимо [дл]я дальнейшего коллективного рассмотрения важнейших вопросов теоретической [хи]мии; на Совещании было высказано много ценных мыслей, поэтому целесообразно [из]дать материалы дискуссии; на Совещании выявилась тематика для более узких [сов]ещаний по конкретным вопросам.

Д. В. Сокольский предложил созвать Совещание о каталитических реакциях [в] растворах и гомогенному катализу.

В. А. Пальм указал на отставание в изучении кинетики гомогенных органических [ре]акций и высказал пожелание чтобы на химических факультетах университетов [чи]тался общий курс химической кинетики для всех студентов-химиков.

А. И. Бродский говорил о том, что узкие Совещания будут подготавливать тема[ти]ку всесоюзных совещаний.

В выступлении О. А. Чалтыкяна было подчеркнуто, что, несмотря на имевшиеся [не]достатки, созыв Совещания был необходим. Нужно было ознакомить химиков с на[уч]ными направлениями, которые у нас сложились за последние два-три десятилетия. [Бо]льшую ценность имели встречи между учеными в кулуарах совещания.

В выступлении акад. М. М. Дубинина была отмечена большая положительная [ро]ль Совещания, которое дало возможность ученым-химикам, работающим в области

химической кинетики, снова встретиться после долгих лет перерыва, восстановить прежние связи и наладить научный контакт между новыми кадрами ученых.

Вместе с тем в работах Совещания были и серьезные недостатки. Предполагалось, что новая форма предварительного опубликования докладов, представленных на Совещание, даст возможность всем хорошо подготовиться, изучить материалы и выступить в дискуссии с критическими замечаниями. К сожалению, этого не получилось. Повидимому, сыграло роль то обстоятельство, что мало кто из участников успел за короткий срок изучить солидный том Сборника докладов. Поэтому большей частью имели место выступления с небольшими докладами, содержащими новый оригинальный материал. В массе таких докладов оказались затерянными собственно дискуссионные выступления. М. М. Дубинин указал, что организованные при Отделении химических наук ученые советы по проблемам «Теория химического строения, кинетики и реакционной способности» и «Научные основы подбора катализаторов» должны обеспечить организацию новых совещаний в будущем. Эти же советы должны организовать согласованную работу химических учреждений Союза по разработке соответствующих проблем в рамках плана научно-исследовательских работ на 1956 г. и нового пятилетнего плана. Таким образом советы выполнят свою роль координирующих центров в развитии основных определяющих направлений теории химического строения, химической кинетики, катализа и реакционной способности.

Н. М. Эмануэль

СОДЕРЖАНИЕ

Работы А. Н. Фрумкина и его школы в области поверхностных явлений и кинетики электродных процессов. (К шестидесятилетию со дня рождения академика А. Н. Фрумкина). *П. А. Ребиндер, П. И. Долин, Б. Н. Кабанов* 1746
М. В. Охотин. Расчет вязкости силикатных стекол в интервале 10^8 — 10^{10} пуазов 1751
Б. В. Дерягин и З. М. Зорин. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. II 1755
А. В. Воронов. О влиянии обратимого превращения на характер зависимости свойств системы от обобщенных сил. I. Основные уравнения для экстенсивных свойств превращающейся системы 1771
С. В. Горбачев и А. В. Шлыков. К вопросу о поверхностном натяжении кристаллического зародыша в растворе 1777
Л. С. Палатник и А. И. Ландау. Исследование процессов, протекающих с изменением числа степеней свободы в многокомпонентных гетерогенных системах. I 1784
В. П. Морозов. О вычислении нулевых частот трехатомных симметричных гидридов и дейтеридов 1804
А. С. Свердлин и И. Н. Годнев. О применении нулевых приближений и парциальных частот для приближенного решения задачи о колебаниях в молекуле 1807
Ю. С. Заславский, С. Э. Крейн и Р. Н. Шнеерова. Исследование механизма действия антикоррозионных присадок к маслам методом радиоактивных индикаторов 1815
И. Г. Рысс и Т. А. Грибанова Кинетика разложения иона фторсульфоната в водных растворах 1822
Т. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин. О механизме электровосстановления анионов на ртутном электроде 1827
В. М. Новаковский, Е. А. Укше и А. И. Левин. О связи между потенциалом нулевого заряда и физико-химическими характеристиками металлов . . 1847
К. В. Топчиева, К. Юн-Пин. Кинетика дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах. II . . 1854
Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев. Исследование стеклянного электрода методом радиоактивных индикаторов 1866
В. А. Комаров и Е. А. Черникова. Влияние примесей некоторых гидроокисей на процесс дегидратации гидроокиси алюминия 1876
А. Н. Харин и Е. М. Лотменцева. Исследование динамики адсорбции смесей веществ из водных растворов на угле с применением радиоактивных индикаторов 1883
В. М. Кожин и А. И. Китайгородский. Низкотемпературные исследования структуры ароматических соединений. III. Кристаллическая и молекулярная структура нафталина 1897
Ю. М. Тодес и В. В. Рачинский. Теория динамики ионного обмена. II. Динамика обмена при вогнутой изотерме 1909
М. С. Меркулова. Распределение изотопов свинца между кристаллами и насыщенным раствором иодистого аммония при температуре 25° 1915

Дискуссия

С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер. О каталитической коррозии. (В связи со статьей Кэртона и Туркевича [1]) 1921

Хроника

Н. М. Эмануэль. Совещание по химической кинетике, катализу и реакционной способности 1924

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЕ

М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина

«К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА»

Журнал физической химии, 29, вып. 8, 1955

Страница	Напечатано	Должно быть
1515		Третья сноска*** должна быть второй**, а вторая** третьей***
1519 [ф-ла (19)]	$\tilde{\mu}_{e_-} - \mu_{e_-} = F\varphi$	$\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F\varphi$
1521 [ур-ние (34)]	Zn(тв.) + 2HCl (раств.) + $+2e^-$(в Cu, присоед. к Zn) = $ZnCl_2$ (раств.) + H_2 (газ) + $2e^-$(в Cu, присоед. к Pt, H_2)	Zn(тв.) +2HCl (раств.) + $+2e^-$ (в Cu, присоед. к Pt, H_2) = $ZnCl_2$ (раств.) + H_2 (газ) + $2e^-$ (в Cu, присоед. к Zn)
[ур-ние (35)]	$\Delta\tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}} - 2F(\psi'' - \psi')$.	$\Delta\tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}} + 2F(\psi'' - \psi')$

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЕ

А. П. Пурмаль

«О ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА»

Журнал физической химии, 29, вып. 5, 1955

Страница	Напечатано	Должно быть
848 (21-я строка сверху)	$(n-2)\ H_2O_2$	$(n-2)\ H_2O$
849 (табл. 3, вторая графа, первая строка)	$0{,}85 \cdot 10^{-4}$	$0{,}265 \cdot 10^{-4}$